

**Sistemas miméticos de tejidos radiculares:  
Desarrollo de membranas permoselectivas basadas en  
*N*-metil-*D*-glucamina con capacidad de retención de boro**

**Myleidi Vera Otero**

**0926017**

**Universidad del Valle  
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas  
Programa de Química  
Santiago de Cali  
2014**

**Sistemas miméticos de tejidos radiculares:  
Desarrollo de membranas permoselectivas basadas en  
*N*-metil-*D*-glucamina con capacidad de retención de boro**

**Myleidi Vera Otero**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de químico

**DIRECTOR:**

**Manuel Palencia Luna, Ph. D.**

**Universidad del valle**

**Facultad de ciencias Naturales y Exactas**

**Programa de Química**

**Santiago de Cali**

**2014**



**Universidad del valle**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Programa de Química**

**Nota de aprobación**

El día 19 de Febrero la señorita **MYLEIDI VERA OTERO** rindió su examen para optar al título de químico presentando su trabajo de grado titulado **SISTEMAS MIMÉTICOS DE TEJIDOS RADICULARES: DESARROLLO DE MEMBRANAS PERMOSELECTIVAS BASADAS EN *N*-METIL-*D*-GLUCAMINA CON CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE BORO.**

El jurado otorgó como resultado de la evaluación una calificación de APROBADO

**Dr. Manuel Palencia**

Director

**Dr. Norberto Benitez**

Jurado

*A Dios y a mi familia:*

*Mis papás Ramón y Jenny*

*Mis hermanos Ramón A. y Jhon F.*

*y mi abuela Asceneth.*

# Agradecimientos

**La autora agradece a las siguientes entidades y personas que con su ayuda hicieron posible desarrollar totalmente el presente trabajo de grado**

A la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle por los fondos suministrados en el marco del proyecto CI-7893 (Membranas de reconocimiento molecular permoselectivas para boro basadas en N-metil-D-glucamina)

Al Dr. **Bernabé L. Rivas** del Departamento de Polímeros de la Universidad de Concepción y al Dr. **Manuel F. Melendrez** del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción por permitirme realizar una pasantía de investigación y así completar mi formación en su laboratorio.

Al Dr. **Enrique Combatt** del Departamento de Ingeniería Agraria y Desarrollo Rural de la Universidad de Córdoba por permitirme realizar una pasantía de investigación y así completar mi formación en el Laboratorio de Suelos y Aguas.

Al Dr. **Manuel Palencia** por permitirme realizar mi trabajo de grado bajo su dirección, por la buena disposición, la confianza y gestión durante todo el tiempo de permanencia en el grupo de investigación, por su paciencia, tolerancia, por orientarme no sólo en el desarrollo de este trabajo, sino también en mi formación profesional.

Al personal integrante del laboratorio de investigación de polímeros de la Universidad de Concepción. En especial a **QAN Lorena Leyton** y a Dr. **Bruno Urbano**.

Al personal integrante del laboratorio de suelos y aguas de la Universidad de Córdoba. En especial a los químicos **Jaime Mercado**, **Kelly Hernández** y **Katerine Borja** por su disposición y orientación en la caracterización de suelos.

A mis compañeros de grupo sus consejos y buena disposición: **Diana Penagos**, **Diego Restrepo** y **Alexander Córdoba**.

A esos amigos con los que siempre pude contar, por su amistad incondicional, los buenos deseos y las palabras de aliento que nunca faltaron: **Jonathan F. Ramírez**, **Wargner A. Moreno**, **Lina F. Gómez**, **Anyela Y. Hernández**, **Angie Sánchez**, **Alejandro Goyes** e **Isabel C. Domínguez**.

A mi familia, mi papá **Ramón** con ejemplo de perseverancia, mis hermanos **Ramón A.** y **Jhon F.** por su apoyo. A mi mamá **Jenny Otero**, que desde lo alto siempre me cuida, guía y protege. Y a mi abuela **Asceneth Londoño** con sus consejos de perseguir mis metas con humildad y honestidad.

# Tabla de contenido

	Pag.
<b>Resumen</b>	13
<b>1. Introducción</b>	14
<b>2. Objetivos</b>	16
2.1 Objetivo general	16
2.2 Objetivos específicos	16
<b>3. Marco teórico</b>	17
3.1 Generalidades acerca del boro	17
3.1.1 Especiación química del boro	17
3.1.2 Boro en los suelos	18
3.1.2.1 Determinación de boro fitodisponible en suelos	19
3.1.2.2 Azometina-H	20
3.1.3 Absorción de boro por las plantas	22
3.2 <i>N</i> -metil- <i>D</i> -glucamina	25
3.3 Tecnología de membranas	26
3.4 Redes poliméricas interpenetrantes (RPI)	27
3.5 Materiales bioinspirados	27
<b>4. Metodología</b>	29
4.1 Funcionalización del monómero 4-(clorometil)estireno	29
4.1.1 Protocolo general para la síntesis de VB-NMDG	29
4.1.2 Experimentos relacionados con la síntesis de VB-NMDG	30
4.1.3 Verificación de la síntesis de VB-NMDG	30
4.2 Desarrollo de redes poliméricas interpenetrantes (RPIs)	31
4.3 Caracterización de las membranas poliméricas	32
4.3.1 Grado de incorporación de cadenas de NMDG	33
4.3.2 Caracterización hidrodinámica de la membrana	33
4.3.3 Medidas de ángulo de contacto	35
4.3.4 Determinación de las energías superficiales	36
4.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
4.3.6 Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFT)	37

4.4	Evaluación de la capacidad de retención de boro	37
4.4.1	Experimentos de retención	37
4.4.1.1	Experimentos por el método de lavado	37
4.4.1.2	Experimentos por lotes	38
4.4.1.3	Cuantificación de boro por el método de la azometina-H	39
4.5	Retención de boro fitodisponible en muestras de suelo	39
4.5.1	Caracterización de los suelos utilizados	40
4.5.2	Extracción de boro por el método de agua caliente	42
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	43
5.1	Funcionalización del monómero VB-NMDG	43
5.2	Caracterización de las membranas	47
5.2.1	Caracterización estructural	47
5.2.2	Caracterización superficial	49
5.2.3	Caracterización funcional	52
5.2.3.1	Descripción del flujo mediante modelos de bloqueo de poro	57
5.2.2.2	Estabilidad de las membranas en función del pH	58
5.3	Propiedades de retención de boro	59
5.3.1	Membranas preparadas a diferentes concentraciones de mezcla reactiva	59
5.3.2	Capacidad máxima de retención	62
5.3.3	Modelamiento de los experimentos de lavado	62
5.3.3.1	Detalles del modelo	62
5.4	Evaluación de las membranas en la retención de boro disponible en muestras de suelo	65
5.4.1	Caracterización de las muestras de suelo	65
5.4.2	Experimentos de retención de boro para extractos acuosos de suelo	67
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	71
<b>7.</b>	<b>Recomendaciones y perspectivas</b>	72
<b>8.</b>	<b>Productos asociados al proyecto</b>	73
	<b>Referencias</b>	74

# Índice de figuras

	Pág.
<b>Fig. 1</b> Especiación en función del pH (0.40 mol/L de ácido bórico, 10 °C y 1000 mg/L)	17
<b>Fig. 2</b> Estructura de la azometina-H	21
<b>Fig. 3</b> Complejos formados por la azometina-H con ácido bórico	21
<b>Fig. 4</b> Rutas de absorción de agua y solutos disueltos a través del tejido radicular	23
<b>Fig. 5</b> Estructuras de (a) NMDG y (b) complejo de boro con NMDG	25
<b>Fig. 6</b> Componente principal de la capa activa de diferentes membranas poliméricas	27
<b>Fig. 7</b> Esquema general de la síntesis de VB-NMDG	29
<b>Fig. 8</b> Reacción de polimerización entre VB-NMDG y NMA	32
<b>Fig. 9</b> Dispositivo experimental de UF	35
<b>Fig. 10</b> Espectro infrarrojo de los precursores usados en la funcionalización del monómero: NMDG, CIME y la resina obtenida de VB-NMDG	43
<b>Fig. 11</b> Descripción de la prueba de polimerización	45
<b>Fig. 12</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) del monómero VB-NMDG	46
<b>Fig. 13</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ , 100 MHz) del monómero VB-NMDG	47
<b>Fig. 14</b> Espectro DRIFT de la membrana sin modificar y la membrana modificada vía RPI	48
<b>Fig. 15</b> Imagen de SEM de la superficie de las membranas antes (derecha) y después de la modificación (izquierda).	49
<b>Fig. 16</b> Imágenes de SEM para los soportes de la membrana sin modificar y modificada	50
<b>Fig. 17</b> Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana sin modificar (izquierda) y la membrana modificada (derecha)	50
<b>Fig. 18</b> Comportamiento del flujo en función del tiempo a diferentes pHs para las membranas modificadas a una misma concentración	58
<b>Fig. 19</b> Retención de boro a una concentración de 3.0 mgL $^{-1}$ y tiempo de contacto de 60 min	59



<b>Fig. 20</b>	Experimentos de carga-descarga para las membranas modificadas a diferentes concentraciones de monómero	61
<b>Fig. 21</b>	Representación de las regiones consideradas durante el desarrollo del modelo	63
<b>Fig. 22</b>	Simulación de los perfiles de elución de $M_1$ a diferentes pHs (5, 7 y 9)	65
<b>Fig. 23</b>	Comportamiento del flujo en función del tiempo a para los tres extractos acuosos de suelo	68
<b>Fig. 24</b>	Perfiles de elución para los tres tipos de extractos acuosos de suelo	70

## Índice de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1</b>	Sensibilidad relativa de las plantas al boro 18
<b>Tabla 2</b>	Cantidades de reactivos empleadas para cada concentración de VB-NMDG 30
<b>Tabla 3</b>	Descripción de las mezclas reactivas adicionadas durante la producción de RPIs 32
<b>Tabla 4</b>	Asignación de bandas de IR para los compuestos NMDG, CIME y VB-NMDG 44
<b>Tabla 5</b>	Descripción de la composición elemental esperada y experimental para el monómero VB-NMDG 44
<b>Tabla 6</b>	Resumen de las señales obtenidas por DRIFT para la membrana sin modificar y la membrana modificada 48
<b>Tabla 7</b>	Unidades de glucamina incorporadas en las membranas a diferentes concentraciones de mezcla reactiva 49
<b>Tabla 8</b>	Ángulos de contacto para los tres solventes utilizados 51
<b>Tabla 9</b>	Energías superficiales para las membranas antes y después de modificar 52
<b>Tabla 10</b>	Permeabilidades para las membranas modificadas y sin modificar a diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de CIME) 52
<b>Tabla 11</b>	Permeabilidades para las membranas modificadas y sin modificar a una misma concentración de monómero (43.8 mmol de CIME) 53
<b>Tabla 12</b>	Valores de $\varepsilon$ , $n_p$ y $r_p$ para las membranas antes y después de modificar con diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de CIME). 55
<b>Tabla 13</b>	Valores de $\varepsilon$ , $n_p$ y $r_p$ para las membranas antes y después de modificar con una sola concentración de mezcla reactiva (43.8 mmol de CIME) 55
<b>Tabla 14</b>	Valores de $g_{np}$ y $f_{rp}$ para las membranas antes y después de modificar con diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de CIME) 56

<b>Tabla 15</b>	Valores de $g_{np}$ y $f_{rp}$ para las membranas antes y después de modificar con una sola concentración de mezcla reactiva (43.8 mmol de ClME)	56
<b>Tabla 16</b>	Ecuaciones lineales para cada modelo de bloqueo de poro	58
<b>Tabla 17</b>	Coeficientes de correlación lineal para las ecuaciones de la Tabla 16 de los modelos de Hermian aplicados a las tres membranas a tres pHs diferentes	58
<b>Tabla 18</b>	Capacidad máxima de retención a diferentes pHs	62
<b>Tabla 19</b>	Identificación de los suelos, pH y contenidos de M.O., S y P disponibles	66
<b>Tabla 20</b>	Bases intercambiables (Ca, Mg, K y Na), Al+H, ClCe y elementos menores (Cu, Fe, Zn y Mn) para cada suelo	66
<b>Tabla 21</b>	Valores de porcentaje de arena, arcilla, limo y la clasificación textural para cada tipo de suelo.	66
<b>Tabla 22</b>	Coeficientes de correlación de los modelos de Hermian aplicados a las los tres suelos	68
<b>Tabla 23</b>	Valores de $CMR_m$ en los tres suelos analizados	69

# Abreviaturas y símbolos

## Acrónimos

CIME	4-(clorometil)estireno
CHM	Caracterización hidrodinámica de la membrana
CV	Coeficiente de variación
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DRIFT	Microscopia de reflectancia difusa de infrarrojo
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NMDG	<i>N</i> -metil- <i>D</i> -glucamina
NMA	<i>N,N</i> -metilen- <i>bis</i> -acrilamida
RMN	Resonancia magnética nuclear
RPIs	Redes poliméricas interpenetrantes
RFLP	Retención en fase líquida asistida por polímeros
SEM	Microscopia electronica de barrido
UF	Ultrafiltración
VB-NMDG	<i>N</i> -(4-vinilbencil)- <i>N</i> -metil- <i>D</i> -glucamina

## Símbolos griegos

$\theta$	Ángulo de contacto
$\Delta P$	Cambio en la presión (kPa)
$\rho$	Densidad (g/mL)
$\sigma$	Desviación estándar (adimensional)
$\gamma_m^n$	Energía superficial con $n = d, (+)$ ó $(-)$ y $m = s$ ó $l$ ( <i>J</i> ) Donde <i>s</i> (sólido), <i>l</i> (líquido), <i>d</i> (dispersiva), (+) (acídica) y (–) (básica)
$\Delta y$	Espesor de la membrana (m)
$\Gamma_m$	Parámetro de interacción entre la membrana y la celda (unidades dadas)

	por la Ec. 19)
$\varepsilon$	Porosidad superficial (adimensional)
$\eta$	Viscosidad (Pas)

## Símbolos latinos

$A_m$	Área de la membrana ( $\text{m}^2$ )
$C_0$	Concentración de boro que permanece en solución después de la retención por parte de la membrana (mg/L)
$C_c$	Concentración de boro en el interior de la celda de UF (mol/L)
$C_f$	Concentración de boro final (mg/L)
$C_i$	Concentración de boro inicial (mg/L)
$C_m$	Concentración de boro en la membrana de UF (mol/g)
$CMR_m$	Capacidad máxima de retención de la membrana (adimensional)
$C_p$	Concentración de boro en el permeado (mgB/L)
$DMSO-d_6$	Dimetil sulfóxido deuterado
$F$	Factor de filtración (adimensional)
$f_{rp}$	Fracción de radio de poro (adimensional)
$g_{np}$	Grado de variación en el número de poros (adimensional)
$J$	Flujo ( $\text{L}/\text{m}^2\text{s}$ )
$J_0$	Flujo inicial ( $\text{L}/\text{m}^2\text{s}$ )
$k_b$	Coefficiente de fouling por bloqueo completo (unidades dadas por la Ec. 4)
$k_c$	Coefficiente de fouling por formación de torta (unidades dadas por la Ec. 7)
$k_i$	Coefficiente de fouling por bloqueo interno (unidades dadas por la Ec. 6)
$k_m$	Constante de interacción asociada a la membrana (unidades dadas por la Ec. 16)
$k_s$	Coefficiente de fouling por bloqueo interno (unidades dadas por la Ec. 5)
$L_0$	Permeabilidad de la membrana sin modificar ( $\text{m}/\text{skPa}$ )
$L_f$	Permeabilidad de la membrana modificada ( $\text{m}/\text{skPa}$ )
$L_{rel}$	Permeabilidad relativa (adimensional)
$N_c$	Número de moles de boro en la celda (mol)
$n_B$	Número de moles de boro (mol)

$N_m$	Número de moles de boro adsorbidos en la membrana (mol)
$n_{NMDG}$	Número de moles de NMDG (mol)
$n_p$	Número de poros (adimensional)
$n_{p0}$	Número de poros de la membrana sin modificar (m)
$n_{p1}$	Número de poros de la membrana modificada (m)
$P$	Presión (kPa)
$R_B$	Retención de boro (adimensional)
$R_m$	Retención de la membrana (adimensional)
$r_{molar}$	Razón de enlace molar (adimensional)
$r_p$	Radio de poro promedio (m)
$r_{p0}$	Radio de poro de la membrana sin modificar (m)
$r_{p1}$	Radio de poro de la membrana modificada (m)
$s$	Singulete
$t$	Tiempo (s)
$V_c$	Volumen de solución en el interior de la celda (mL)
$V_M$	Volumen de la membrana (L)
$V_{M,H_2O}$	Volumen de la membrana hidratada (L)
$V_p$	Volumen del permeado (L)
$W_M$	Masa de la membrana (g)

## Resumen

El boro es un oligoelemento esencial para las plantas, este actúa en múltiples reacciones biológicas y se encuentra ligado a los altos rendimientos y a la calidad de los cultivos. En contraposición con lo anterior, altos contenidos de boro en los suelos produce efectos negativos en las cosechas, afectando directamente su producción, y como consecuencia de esto, diferentes sectores asociados con la economía agraria del país se ven perjudicados. En la actualidad, la fracción de boro fitodisponible presente en los suelos se determina mediante métodos generalizados basados en soluciones extractoras que emulan la acción de las raíces de las plantas, y que en muchos casos sobreestiman o subvaloran los contenidos reales de este nutriente. El objetivo de este proyecto fue avanzar en el desarrollo de un dispositivo bioinspirado que permita la determinación de los contenidos de boro disponible en los suelos bajo condiciones reales de campo. Para lo anterior se desarrollaron, caracterizaron y evaluaron membranas permselectivas basadas en *N*-metil-*D*-glucamina con capacidad de retención de boro. Para ello se funcionalizo el monómero vinílico 4-(clorometil) estireno con *N*-metil-*D*-glucamina para posteriormente producir una red polimérica interpenetrante mediante polimerización in situ del monómero funcionalizado en el interior de los poros de la capa activa de una membrana de ultrafiltración de celulosa. Mediante el procedimiento efectuado se logró desarrollar membranas con capacidad de retención de boro en solución acuosa.

# 1. Introducción

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales que emulen sistemas biológicos es una rama del conocimiento relativamente nueva, muy activa y que cada día tiene mayor acogida al brindar la posibilidad de darle solución a diversos problemas tecnológicos mediante formas que la misma naturaleza emplea en procesos análogos. Desde este punto de vista, por ejemplo, las raíces de las plantas pueden ser consideradas como dispositivos naturales de extracción de nutrientes o como sensores biológicos de las cantidades fitodisponibles de un elemento en el suelo.

Por otro lado, ante la creciente demanda de alimentos, la tarea de producción que enfrenta la agricultura mundial es cada vez mayor, por ejemplo, se estima que el aumento en la demanda de cereales tendrá un incremento del 1.4 por ciento anual en el 2015 y que, para el 2030, se necesitarán mil millones de toneladas extra de cereales al año [1]. Una alternativa para el cumplimiento de las exigencias de abastecimiento que implican estas proyecciones es la optimización de la producción agrícola mediante la mejora de los rendimientos de los cultivos, es así que, en el contexto de la agricultura global, la fertilización de los cultivos se plantea como una herramienta indispensable para alcanzar las metas de producción requeridas. En esta misma línea de ideas, una adecuada fertilización se fundamenta en un correcto diagnóstico de los contenidos disponibles de nutrientes en el suelo, además, la determinación de dichos contenidos constituye un problema en sí mismo al no corresponder el resultado a un valor absoluto sino mas bien a un dato variable dependiente de diferentes aspectos relacionados con la naturaleza dinámica de los suelos y de los diferentes micronutrientes presentes en él.

El boro, es uno de los micronutrientes esenciales más importantes para el crecimiento normal de las plantas, la producción de los cultivos y la calidad de los productos agrícolas [2]. Se encuentra presente en las rocas, el suelo y el agua. Su concentración en el suelo puede variar según las condiciones de pH, salinidad, temperatura, propiedades físicas, químicas, microbiológicas, el tipo de suelo, su origen y uso [3-5]. Su determinación en los suelos adquiere gran relevancia ya que sus contenidos óptimos se encuentran en un estrecho rango de concentraciones en función del tipo de cultivo. Por ende, un diagnostico erróneo



de dichos contenidos en un determinado suelo, para un cultivo específico, ocasionaría errores de fertilización que, por exceso o por deficiencia, resultarían tóxicos o insuficientes para sustentabilidad del cultivo [6].

Actualmente, existen diversas técnicas de laboratorio que permiten establecer los niveles de boro en el suelo [7], no obstante, los tratamientos que se emplean para determinar la cantidad de boro total no ofrecen mayor información en el diagnóstico real de la fertilidad ya que, para aplicaciones agrícolas, el interés se centra en la fracción del elemento que puede ser aprovechada por la planta, es decir, la fracción de boro fitodisponible. Por ello, la estrategia de diagnóstico utilizada se enfoca en la correlación de los resultados obtenidos por los diferentes métodos de laboratorio con la respuesta mostrada por la planta, siendo de este modo la planta misma el mejor indicador de los contenidos fitodisponibles de un elemento. Sin embargo, en la práctica, lo anterior resulta tedioso, inviable y poco reproducible debido a la dinámica de los suelos, las variabilidad espacial y temporal de las condiciones locales y el gran número de variables que influyen la respuesta de las plantas [5, 8, 9].

Con base en lo expuesto previamente, se prevé que la creación de un nuevo material que permita un diagnóstico correcto de los niveles de boro disponible permitiría avanzar en el desarrollo de sistemas bioinspirados para el diagnóstico de la fertilidad de los suelos, sentar las bases para el desarrollo de nuevos sistemas inteligentes de fertilización, optimizar el potencial productivo de los cultivos, y contribuir en el fortalecimiento del sector agrícola del país.

En el presente trabajo se planteó como objetivo desarrollar un dispositivo bioinspirado a partir de membranas poliméricas permselectivas basadas en *N*-metil-*D*-glucamina que permita la determinación de los niveles de boro fitodisponible en los suelos. De esta forma se espera contribuir con el desarrollo de nuevas estrategias encaminadas a la comprensión de la especiación de boro en suelos, sus mecanismos de absorción por las plantas, el diagnóstico correcto de los niveles disponibilidad y el desarrollo de dispositivos de fertilización en aras de aumentar y optimizar el potencial productivo de los cultivos.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Desarrollar membranas poliméricas permoselectivas basadas en *N*-metil-*D*-glucamina (NMDG) con capacidad de retención de boro.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Funcionalizar con NMDG el monómero 4-(clorometil) estireno (CIME)
- Modificar membranas de ultrafiltración mediante redes poliméricas interpenetrantes.
- Caracterizar funcionalmente las membranas y evaluar las propiedades superficiales de las membranas funcionalizadas (porosidad superficial, permeabilidad, hidrofobicidad, entre otras)
- Evaluar la capacidad de retención de boro por parte de las membranas modificadas con NMDG a diferentes pHs.
- Evaluar la capacidad de retención de boro en muestras de suelos.

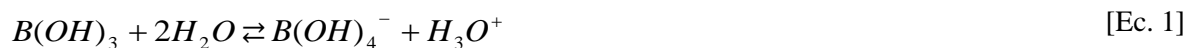
## 3. Marco teórico

### 3.1 Generalidades acerca del boro

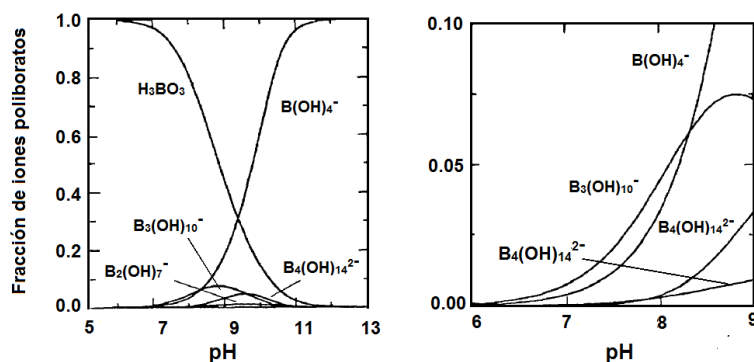
#### 3.1.1 Especiación química del boro

El boro es un oligoelemento que se encuentra en la naturaleza en forma de hidruros (boranos), trihaluros, boruros, boratos, borosilicatos, organoboranos y B–N compuestos, algunos de estos con papeles biológicos importantes [3]. Posee un potencial de ionización alto (8.3 eV), por lo que se encuentra comúnmente constituyendo especies aniónicas [10].

En soluciones acuosas y en condiciones cercanas a la neutralidad, el boro se encuentra en forma de ácido bórico presentando muy poca tendencia a ceder protones ( $pK_{a1} = 9.25$ ). Sin embargo, actúa como ácido de Lewis, por lo que se facilita la formación del ion hidrobórato ( $B(OH)_4^-$ ), tal como se muestra a continuación [11]:



La especiación química del ácido bórico en soluciones acuosas se reduce a  $B(OH)_3$  y  $B(OH)_4^-$  debido a que los valores de  $pK_a$  son muy grandes para la segunda y tercera disociación ( $pK_{a2} \sim 12.4$  y  $pK_{a3} \sim 13.5$ ). En soluciones concentradas, se forman diversos aniones poliboratos cuya especiación variará con el pH [9, 11-13]. El diagrama de especiación del boro se muestra en la Fig. 1.



**Fig. 1** Especiación en función del pH (0.40 mol/L de ácido bórico, 10 °C y 1000 mg/L).

### 3.1.2 Boro en los suelos

El boro se encuentra ampliamente distribuido en la hidrósfera y en la litósfera de la tierra y no se encuentra en la naturaleza en su estado elemental [4]. La principal fuente de boro en el suelo es la turmalina, un borosilicato que posee un 3 % de boro y cantidades variables de Fe, Al, Mg, Ca, Li y Na. Además se encuentra en minerales como tincal, colemanita, kermita, leuxita, hidroboracita e isabelita [14, 15]. Éste elemento es un micronutriente esencial en la nutrición de las plantas ya que actúa en múltiples reacciones biológicas y por tanto está ligado a los altos rendimientos y a la calidad de los cultivos [4].

El boro cuenta con una estructura electrónica que le confiere propiedades ácidas, por lo tanto, los suelos ricos en boro son ligeramente ácidos o neutros. En estos suelos, el boro se encuentra principalmente en forma de ácido bórico, el cual puede obtenerse bien sea a partir de boratos o por hidrólisis de haluros de boro [14, 16].

En el contexto agrícola los requerimientos de boro son característicos para cada especie vegetal, presentándose un pequeño margen entre los niveles mínimos de esencialidad y máximos de toxicidad. Por lo que para cada tipo de planta, suelo y agua de riego se han definido unos niveles óptimos de boro con el fin de lograr un funcionamiento ideal en el cultivo [6]. La Tabla 1 describe la sensibilidad del boro en diferentes cultivos, dividiéndolos por categorías según el grado de sensibilidad, de acuerdo con la clasificación dada por Adriano (2001) [17].

**Tabla 1.** Sensibilidad relativa de las plantas al boro [17].

<b>Tolerancia</b>	<b>B (mg/L)</b>	<b>Ejemplo de cultivos</b>
<b>Extremadamente sensible</b>	< 0.5	Cereza, limón
<b>Muy sensible</b>	0.5 – 0.75	Aguacate, naranja, fresa
<b>Sensible</b>	0.75 – 1.0	Ajo, sésamo, girasol
<b>Moderadamente sensible</b>	1.0 – 2.0	Brócoli, zanahoria, papa
<b>Moderadamente tolerante</b>	2.0 – 4.0	Maíz, tabaco
<b>Tolerante</b>	4.0 – 6.0	Alfalfa, tomate
<b>Muy tolerante</b>	6.0 – 10.0	Sorgo, algodón
<b>Extremadamente tolerante</b>	10.0 – 10.5	Espárragos

Cabe resaltar que la tolerancia para el boro en cada especie varía dependiendo de factores como la velocidad de acumulación, la permeabilidad a través de las bicapas de fosfolípidos y la cantidad de especies con grupos hidroxilo que permiten el ingreso y transporte del boro a través de la planta [18].

En la mayoría de los suelos, el boro se encuentra en pequeñas cantidades que oscilan entre 2 y 100 mg de B/kg de suelo. De las cuales solamente un rango entre 0.4 y 5.0 mg de B/kg de suelo es asimilado por la planta y es suministrado principalmente por la fracción orgánica [4, 19].

La fracción de boro en el suelo que puede ser absorbida por la planta o contenido de boro fitodisponible, variará dependiendo de la capacidad de adsorción de boro del suelo, es decir, a medida que este valor aumenta, disminuye su fitodisponibilidad, por lo que los niveles de boro en la planta serán menores. Adicionalmente, es importante tener en cuenta que el movimiento del boro en el suelo se verá afectado por múltiples factores que se encuentran interrelacionados como son: el pH, la textura del suelo, la humedad y la temperatura [9, 20].

**3.1.2.1 Determinación de boro fitodisponible en suelos:** El correcto diagnóstico de los niveles de boro disponible en los suelos se encuentra estrechamente relacionado con las técnicas adecuadas de fertilización en los cultivos, por ello, resulta sumamente importante que los métodos de determinación de boro disponible suministren información lo más real posible, es decir, que sus resultados se correlacionen con la respuesta de la planta. La detección del boro disponible en suelos se realiza utilizando soluciones extractoras, que buscan imitar la acción de las raíces en condiciones del laboratorio. No obstante, estos métodos generalmente sobre estiman o subvaloran el valor real, ya que la cantidad de boro fitodisponible depende de distintos factores, como se mencionó anteriormente [19].

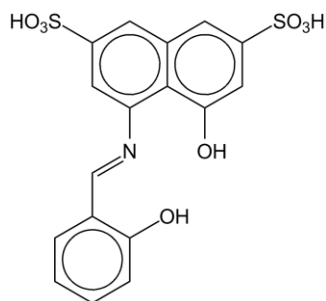
El método de extracción más empleado en la actualidad es el *método de extracción con agua caliente*, sin embargo, debido a que la solubilidad del boro se incrementa con la temperatura, la cantidad de boro extraída por este método difiere de los contenidos fitodisponibles en el suelo por sobredimensionamiento de los mismos. Otro inconveniente ligado a este proceso es que en algunos suelos, esta solución puede estar coloreada, por lo que la cuantificación espectrofotométrica también se ve afectada y, aunque se han realizado

propuestas para la decoloración de estas soluciones mediante el uso de carbón activado [21], se intuye que los tratamientos con carbón vegetal podrían disminuir la cantidad de boro presente en las muestras [22, 23]. Paralelo a este método, se han sugerido otros como la extracción con HCl, con acetato de amonio a pH 7, la extracción con sorbitol y modificaciones del método de agua caliente que incluye adición de soluciones de BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> o el calentamiento asistido por microondas [24, 25]. En Colombia, el método de extracción recomendado por el IGAC es el método de extracción con agua caliente mediante la cuantificación por el método de la azometina-H [7]. Los métodos mencionados anteriormente presentan altas incertidumbres y discrepancias entre los resultados en la determinación del boro disponible [24, 26]. Lo anterior evidencia la necesidad de buscar nuevas alternativas que permitan la determinación de boro disponible en los suelos y su adecuada correlación con la respuesta en los cultivos.

Una de las técnicas más empleadas para la cuantificación de boro es el uso de la espectrofotometría de ultravioleta visible [27]. Este método es más fiable, rápido, sencillo, sensible y conveniente que otros métodos colorimétricos para la determinación de boro en el suelo y las plantas. Los reactivos más utilizados para la formación de los complejos coloreados con el boro son: curcumina, azul de metileno, quinalizarina, cristal violeta, ácido cromotrópico, ácido carmínico y azometina-H [28-32]. El método más empleado es el método de la azometina-H ya que presenta una alta sensibilidad, sencillez y un precio asequible comparado con otros métodos espectrofotométricos como el de la curcumina, carmín y azul de metileno [33, 34]. Este método fue sugerido por primera vez en 1961 por Capelle como un reactivo para la determinación de boro, el cual se puede aplicar directamente en medio acuoso ácido siendo un método sencillo de trabajar y altamente sensible (sensibilidad de Sandell de  $14.4 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) [34].

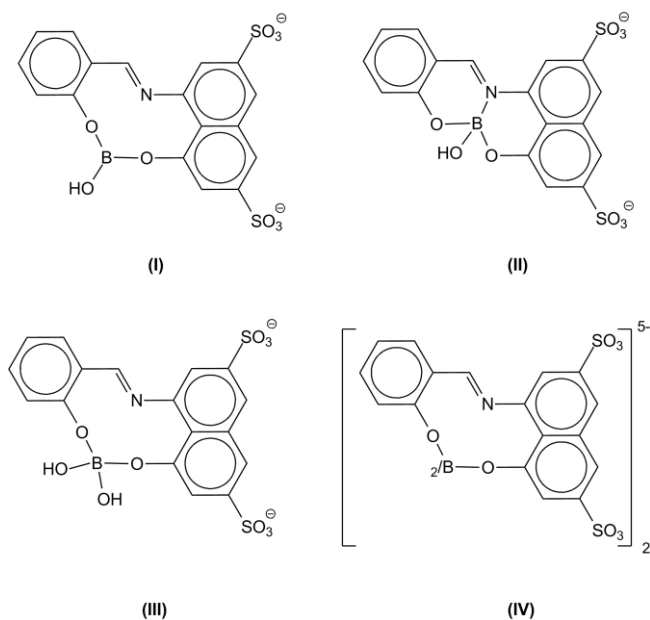
**3.1.2.2 Azometina-H:** El ácido 8-hidroxi-(2-hidroxibencildiamino)naftalen-3,6-disulfónico o azometina-H es un sólido de color anaranjado que se descompone a 300 °C dando *o*-hidroxibenzaldehído, es soluble en agua, poco soluble en metanol y etanol e insoluble en éter, benceno, tolueno, cloroformo y tetracloruro de carbono; es una base de Schiff de salicilaldehído y ácido H-(1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico) y su solución presenta un

máximo de absorción a 420 nm en presencia de ácido bórico [34, 35]. La estructura de esta molécula es mostrada en la Fig. 2.



**Fig. 2** Estructura de la azometina-H.

La azometina H y los iones borato reaccionan reversiblemente en un medio acuoso para formar un compuesto quelato de color amarillo. La reacción varía con respecto al valor del pH y es máxima a pH 5.2 [27]. En la Fig. 3 se observan cuatro posibles quelatos formados entre el boro y la azometina H, entre los cuales se encuentran: (I) Un complejo monoquelato 1:1 de ácido bórico trigonal, (II) un complejo biquelato 1:1 donde el boro tiene una estructura tetraédrica, (III) un complejo monoquelato con boro tetraédrico y (IV) el complejo 1:2 [35].



**Fig. 3** Complejos formados por la azometina-H con ácido bórico [35].

El principal inconveniente del método de azometina-H son las interferencias debidas a la presencia de varias especies como Al, Cu, Fe, Zn, Ni y Co, las cuales deben ser suprimidas con la adición de un agente quelante como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al momento de realizar la cuantificación, manteniendo controlada la adición de este, ya que el uso de agentes quelantes disminuyen también la sensibilidad del método. Adicionalmente, como se mencionó anteriormente, la coloración de la muestra también es un aspecto que debe tenerse en cuenta ya que pueden causar variabilidad en las lecturas espectrofotométricas, por lo que se debe aislar al boro de la muestra con el fin de obtener valores confiables. Otro aspecto importante a tener en cuenta es el pH del medio, por esto, al momento de la cuantificación, se debe adicionar una solución buffer que mantenga el pH controlado y alrededor de 5.20. Sin embargo, estas interferencias y pérdida de la sensibilidad, sólo se hace evidente cuando se trata de soluciones muy concentradas y matrices complejas [28, 34, 36].

### **3.1.3 Absorción de boro por las plantas**

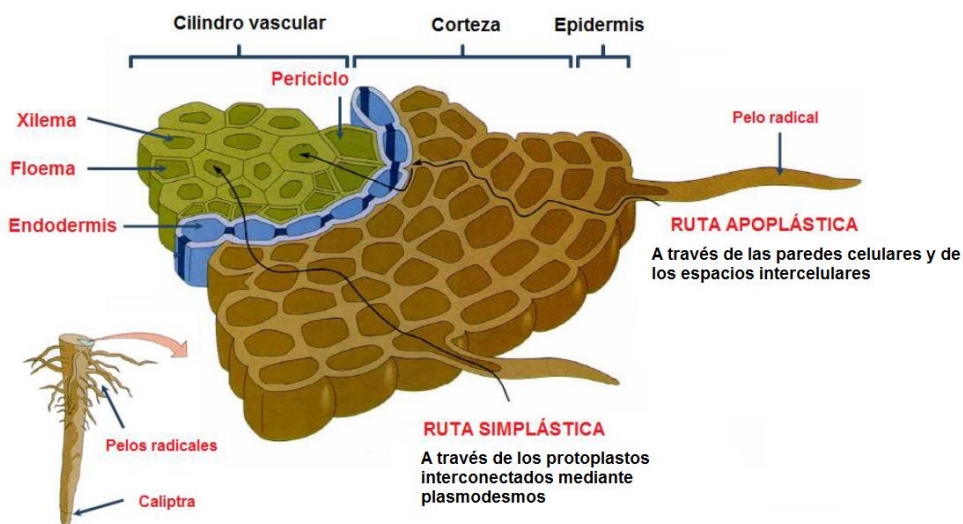
Las raíces constituyen la parte subterránea en la mayoría de las plantas vasculares, estas además de sujetar la planta, absorben los nutrientes del suelo y sirven de reserva de alimentos. Existen diferentes tipos de sistemas radiculares que varían dependiendo de las necesidades de cada especie, sin embargo las raíces en general se caracterizan por poseer epidermis, corteza y endodermis, siendo ésta la capa más interna de las células de la corteza [37, 38].

Las paredes de las células endodérmicas generalmente son delgadas, excepto por una banda suberizada en las paredes radiales y transversales, denominada banda de Caspari. Esta estructura crea una barrera en estas paredes, haciéndoles impermeables al paso del agua y forzando el paso a través del protoplasma de la capa de células endodérmicas [39]. Esto se debe a que las células se disponen de forma muy compacta no dejando espacios intercelulares, por lo que se genera en la endodermis una resistencia muy alta. Se estima que el coeficiente de permeabilidad del boro a través de la bicapa lipídica está alrededor de  $8 \times 10^{-6}$  cm/s, siendo este un valor adecuado para satisfacer la necesidad de este elemento en la planta [40].



Para que un compuesto sea absorbido por la planta, éste debe entrar en contacto con la raíz y el proceso se llevará a cabo mediante tres mecanismos diferentes: difusión, intercepción radicular y flujo de masa. En el primero, difusión, la absorción se genera gracias a una diferencia en la concentración de nutrientes entre el suelo y la raíz de la planta, es decir, cuando la planta está en crecimiento los nutrientes en la dermis de la raíz son escasos y de este modo los nutrientes en el suelo migrarán hacia la planta. El segundo mecanismo, absorción, se produce debido al contacto permanente de la raíz con los nutrientes del suelo, este mecanismo variará dependiendo del tamaño y la forma de la raíz y el último mecanismo, flujo de masa, está directamente asociado con la pérdida de agua por transpiración, por lo que se genera un desequilibrio y los pelos radicales absorberán agua para volver a retomar el estado inicial; gracias a esta corriente de transpiración, los iones inorgánicos son absorbidos mediante el flujo de agua y serán transferidos a través de la corteza y secretados finalmente dentro del xilema [37].

Según estos mecanismos, existen dos rutas para la absorción de sustancias por parte de los tejidos radicales, la primera de ellas es la ruta simplástica, que es principalmente seguida por los iones inorgánicos, en la cual éstos pasan a través de los plasmodesmos de las células epidérmicas a la primera capa de células corticales mediante los plasmodesmos de las paredes de las células epidérmicas y corticales (ver Fig. 4).



**Fig. 4.** Rutas de absorción de agua y solutos disueltos a través del tejido radicular.

La segunda ruta de ingreso a través de la epidermis de la raíz es la ruta aplopástica, que es la que sigue el boro, en la cual el agua y demás solutos disueltos pasan a través de las paredes celulares y de los espacios intercelulares desde los pelos radicales hasta la capa más interna de las células corticales donde finalmente pasan al xilema y de ahí a toda la planta (ver Fig. 4) [37].

Debido a la estructura del boro, este elemento tiene la capacidad de formar complejos que ayudan al transporte de azúcares a nivel celular en las plantas, además de facilitar el metabolismo del fósforo que conduce a la acumulación de fósforo orgánico. También, posee una gran influencia en la formación de las paredes celulares, estabilidad en la matriz celular, el metabolismo de ácidos nucleicos, la síntesis proteica, así como procesos de lignificación, interacciones enzimáticas, síntesis de ácidos nucleicos, metabolismo de fenoles y carbohidratos. Lo anterior lo hace un elemento esencial en la actividad meristemática, de ahí que una falta de este elemento produzca daños en los meristemas apicales y muerte de los ápices y brotes laterales de las plantas [11-15, 41, 42].

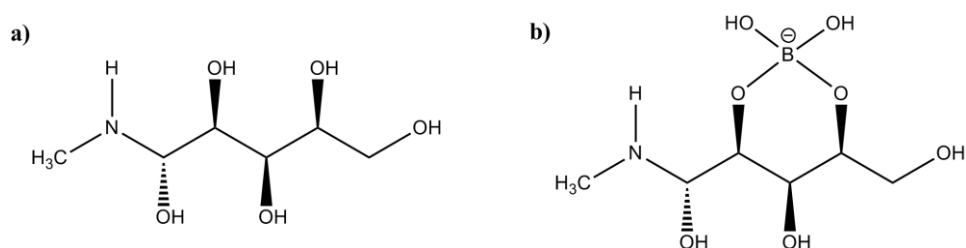
Cuando la concentración de boro es alta o deficiente en los suelos, la toxicidad se hace evidente por cambios anatómicos, fisiológicos y bioquímicos, reflejados por la necrosis marginal y en el ápice, seguida de la pérdida en la actividad fotosintética, el amarillamiento en las hojas, clorosis, pérdida del color verde, ápices defoliados, yemas marchitas, exceso de ramificaciones con escaso vigor, frutos deformados y difíciles de conservar que se refleja en la disminución de la productividad de la planta retorcimiento y deformación de las hojas para finalmente producirse una defoliación intensa que incluso puede dar lugar a la muerte de la planta. Sin embargo, es importante aclarar que al contrario de los casos de deficiencia, los síntomas de toxicidad se hacen evidentes primero en las hojas más viejas de las plantas [11, 15].

Aunque el boro está relacionado con diversas funciones fisiológicas, no se conoce aún su función en muchos mecanismos en los que participa [11, 20]. Sin embargo, se sabe que es absorbido por las raíces de la planta en forma de ácido bórico e ingresa a ella mediante un mecanismo de difusión pasiva. No obstante, se presume que otros mecanismos basados en transportadores proteicos pueden intervenir en el paso de boro a través de los tejidos radicales en condiciones de deficiencia [20].

El boro ingresa a la planta bien sea por la vía radicular o por vía foliar mediante las distintas formas del ácido bórico:  $B_4O_7^{2-}$ ,  $BO_3^{3-}$  o  $BO_3H^{2-}$  [4]. Debido a su configuración electrónica, el boro tiene gran afinidad por los grupos  $-OH$ , por lo que cuando este se une a dos pares de grupos hidroxilos en posición *cis*, se tienden a formar enlaces diester reversibles, creándose en algunos casos complejos de boro, en los que azúcares y sus derivados como los fenoles, ácidos inorgánicos y algunos polímeros, se enlazan covalentemente, formando compuestos biológicos de gran importancia, como lo son los complejos con sorbitol, manitol, glicerol y glucamina. Estos complejos ayudan al ingreso del boro a la planta y su transporte a través del xilema [3, 43, 44].

### 3.2 *N*-metil-*D*-glucamina (NMDG)

La *N*-metil-*D*-glucamina (NMDG), es un derivado del sorbitol, en el cual el grupo hidroxilo en la posición 1 es sustituido por un grupo metilamino (Fig. 5a) [45]. Los demás grupos hidroxilo libres en la cadena principal, tienen la capacidad de retener boro selectivamente, mediante la formación de un complejo de tetraborato (Fig. 5b) [45, 46].



**Fig. 5.** Estructuras de (a) NMDG y (b) complejo de boro con NMDG.

Actualmente, entre los métodos empleados para la retención de boro, se encuentra el uso de resinas quelantes con grupos capaces de retener boro selectivamente, en especial, las resinas con grupos dioles vecinales que son las que presentan la mayor eficiencia para remoción de boro, como las modificadas con *N*-glucamina [47, 48]. También se han adelantado investigaciones en las que se utilizan procesos de membranas como la osmosis inversa y la ultrafiltración asistida por polímeros donde los grupos retenedores de boro se

encuentran en un polímero soluble en agua, así como también se usa la electrodiálisis, en especial para la remoción de agua de mar [49-51].

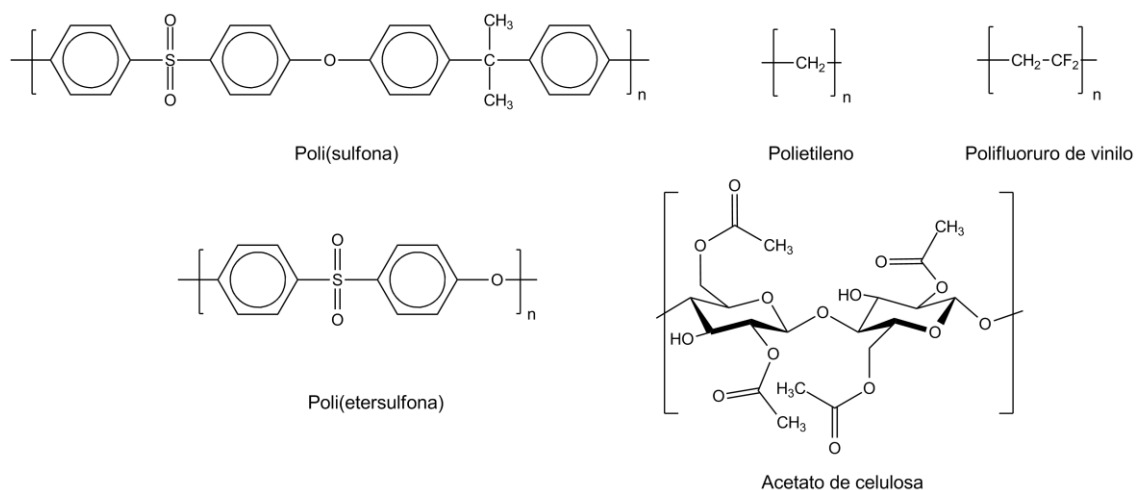
Con base en lo anterior, es posible inferir que la modificación de la capa activa con NMDG es una alternativa viable para la obtención de superficies con la capacidad de retención de boro.

### **3.3 Tecnología de membranas**

De acuerdo con la definición dada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), una membrana es una estructura que posee dimensiones laterales mucho mayores que su grosor, a través de la cual se da la transferencia de masa por efecto de una fuerza impulsora [52]. Por su parte, la Sociedad Europea de Membranas, define una membrana como una fase que interviene en la separación de dos fases y/o actúa como una barrera activa o pasiva en el transporte de materia entre las fases en separación. Por ende, la definición de membrana implica un aspecto funcional [53, 54].

Hoy en día, la tecnología de separación por membrana es ampliamente utilizada en muchos ámbitos, no sólo relacionados con el tratamiento de aguas residuales y de consumo humano, sino como una versátil alternativa de separación, haciendo parte de diferentes procesos industriales para la separación de gases y líquidos, así por ejemplo, en la industria petroquímica y en la industria farmacéutica las membranas son utilizadas para la separación de componentes orgánicos, y en procedimientos analíticos a nivel de laboratorio. Además están presentes en la medicina como en procesos de diálisis o en el control de alimentos [52, 55].

Existen diferentes tipos de membranas, entre ellas las membranas poliméricas, las cuales contienen como componente principal en su capa activa materiales como polietersulfona, acetato de celulosa, polisulfona, polietileno y polifloruro de vinilo (las estructuras son mostradas en la Fig. 6) [56, 57].



**Fig. 6.** Componente principal de la capa activa de diferentes membranas poliméricas.

### 3.4 Redes poliméricas interpenetrantes (RPI)

Las redes poliméricas interpenetrantes (RPI) son estructuras formadas cuando dos polímeros multifuncionales distintos se entrecruzan a nivel molecular sin la formación de enlaces covalentes entre ellos. Estas redes se forman si al menos uno de los monómeros multifuncionales se hace reaccionar en presencia del otro polímero (resina sustrato). Su clasificación se realiza en función de la configuración de la red, dividiéndose en RPIs secuenciales (uno de los monómeros se polimeriza en presencia de un polímero existente), RPIs simultáneas (que se produce por dos polimerizaciones no interferentes en una mezcla de monómeros) y semi-RPIs (sólo uno de los monómeros se reticula mientras que el otro es lineal). Este entrelazamiento de los dos polímeros reticulados genera una mayor miscibilidad en comparación con las mezclas usuales y los materiales resultantes exhiben propiedades específicas que no necesariamente son observadas en los reactivos de partida [58, 59].

### 3.5 Materiales bioinspirados

La problemática de la detección de boro para el diagnóstico de fertilidad del suelo, su importancia agrícola y su relevancia económica en los cultivos, han llevado a la idea de

crear una raíz artificial, la cual mimetice funcionalmente a la raíz y permita realizar determinaciones a nivel de laboratorio que correlacionen con la respuesta en la planta. Los materiales bioinspirados o biomiméticos, son materiales fabricados inspirándose en formas y funciones propias de los sistemas biológicos, que buscan obtener propiedades similares a las observadas en la naturaleza [60]. El rápido desarrollo de ésta nueva disciplina ha permitido un mayor conocimiento del funcionamiento de organismos, como las células, las superficies y los materiales. Debido a que estos materiales sintéticos se fabrican para imitar la estructura y las propiedades mecánicas de los materiales naturales, es necesario el conocimiento de los principios biológicos y de ingeniería para la determinación de las propiedades mecánicas y el establecimiento de la relación entre estructura y función para finalmente llegar al diseño del nuevo material [61].

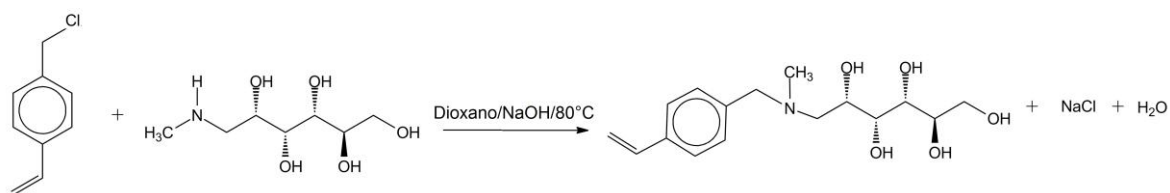
## 4. Metodología

### 4.1 Funcionalización del monómero 4-(clorometil)estireno

El monómero *N*-(4-vinilbencil)-*N*-metil-*D*-glucamina (VB-NMDG) se sintetizó a partir de la funcionalización del 4-(clorometil)estireno (CIME, Aldrich, densidad de 1.083 g/mL) con *N*-metil-*D*-glucamina (NMDG, Aldrich), siguiendo un procedimiento similar al descrito por Urbano, et al. [62]. Algunos parámetros experimentales se modificaron con el fin de promover un mayor rendimiento de la reacción, estableciéndose el siguiente protocolo general de síntesis del VB-NMDG.

#### 4.1.1 Protocolo general para la síntesis de VB-NMDG

Para esta síntesis se adicionó NMDG a una mezcla de dioxano y agua desionizada (relación molar 2:1) hasta disolución completa. Por otro lado, se disolvió una cantidad determinada de CIME en 10.0 mL de dioxano (ver Tabla 2). A la solución resultante se le adicionó un volumen conocido de hidróxido de sodio con una concentración de 1.0 mol/L (los incrementos en el volumen del NaOH adicionado se realizaron dependiendo de la cantidad de CIME utilizada). Posteriormente se mezclaron lentamente las dos soluciones anteriores en el balón de reacción y la mezcla se sometió a reflujo con agitación constante por 5 horas a 80 °C. Al finalizar la reacción, el exceso de monómero sin modificar, CIME, se removió de la mezcla de reacción con lavados sucesivos con dietiléter. La reacción general de este procedimiento se muestra en la Fig. 7.



**Fig. 7.** Esquema general de la síntesis de VB-NMDG.

### 4.1.2 Experimentos relacionados con la síntesis de VB-NMDG

Basándose en el protocolo general para la síntesis del monómero VB-NMDG descrito previamente (sección 4.1.1), se hicieron distintos experimentos para la obtención del monómero funcionalizado a diferentes concentraciones. Los detalles de las cantidades de reactivos empleados en cada caso se relacionan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Cantidades de reactivos empleadas para cada concentración de VB-NMDG.

Nivel de concentración	Dioxano-agua (2:1) (mL)	NMDG (g)	CIME (mL)	Relación molar NMDG:CIME	NaOH (mL)
1	150	8.5525	3.2	2:1	7.0
2	150	17.1018	6.4	2:1	14.0
3	150	18.0224	9.6	1.5:1	21.0

### 4.1.3 Verificación de la síntesis de VB-NMDG

Mediante FTIR (infrarrojo con transformada de Fourier), análisis elemental, evaluación de la capacidad de polimerización del monómero vinílico presente de la fase acuosa (prueba de reactividad química), determinación del porcentaje de rendimiento y espectros de RMN (resonancia magnética nuclear) fue posible verificar y caracterizar el monómero VB-NMDG obtenido en la síntesis. Las condiciones de cada uno de estos experimentos se describen a continuación:

- *FTIR*: Los espectros de infrarrojo de los precursores y del monómero funcionalizado se obtuvieron utilizando el método de la pastilla de KBr en un equipo Thermo Nicolet 6700 FTIR.
- *Análisis elemental*: Este análisis se realizó empleando un equipo Thermo Finningan Flas EA1112 CHN (STIUJA) Analyzer, en el cual se determinó la cantidad de nitrógeno, hidrógeno y carbono presente en la muestra.
- *Prueba de reactividad química*: Esta prueba consistió en la verificación de la polimerización del monómero vinílico funcionalizado. Se basa en que los grupos vinílicos solo pueden estar presentes en la fase acuosa si la funcionalización del CIME ha tenido lugar debido a la insolubilidad del monómero precursor en agua.



- *Porcentaje de rendimiento*: Se realizó polimerizando 1.0 mL de la solución final previamente pesada, posteriormente se llevó a cabo la polimerización y la resina obtenida se lavó, secó y pesó nuevamente, calculándose de este modo el porcentaje de monómero incluido en la solución.
- *Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*: Los espectros de resonancia magnética nuclear se tomaron empleando como disolvente dimetilsulfoxido- $d_6$  y se registraron en un espectrómetro Bruker® 400 AC/PC (400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ ). Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ , ppm) están referidos a tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , TMS) como referencia interna ( $\delta = 0.00$  ppm).

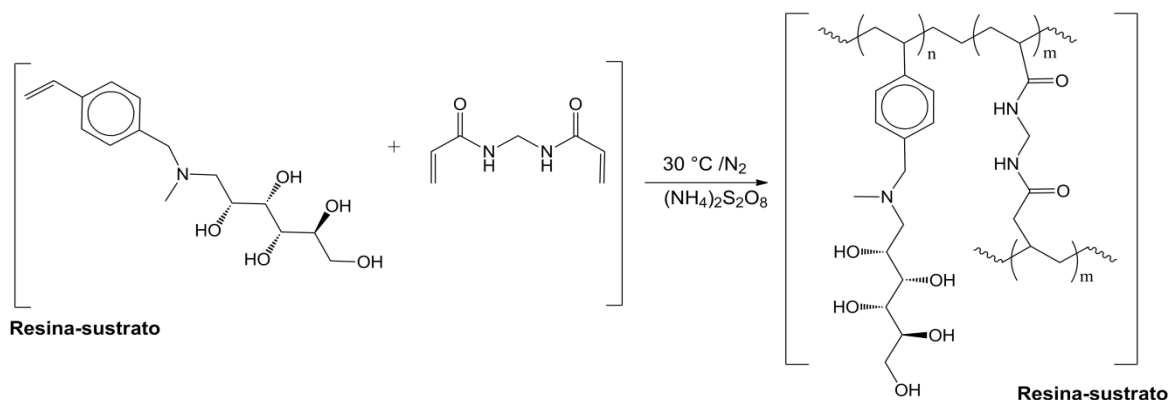
## 4.2 Desarrollo de redes poliméricas interpenetrantes (RPIs)

Las RPIs se elaboraron mediante polimerización radicalaria *in situ* utilizando membranas de ultrafiltración (UF) como resina sustrato. Las membranas utilizadas fueron membranas asimétricas de celulosa regenerada con un tamaño de exclusión de 100 kDa (Millipore). La formación de las RPIs se llevó a cabo en primera instancia con tres niveles específicos de concentración de mezcla reactiva (ver Tabla 2) y posteriormente, para los experimentos de retención en suelos se modificaron unas nuevas membranas con el nivel de concentración dos de mezcla reactiva mostrado en la Tabla 2. A cada mezcla se le añadió, hasta disolución completa, el agente entrecruzador y el iniciador; N,N-metilen-*bis*-acrilamida (NMA, 8 % molar en relación al monómero) y persulfato de amonio (2 % molar con respecto al monómero), respectivamente. La solución resultante se incorporó en las membranas poliméricas mediante inyección de flujo a presión utilizando nitrógeno como gas de arrastre y empleando una celda de UF, Amincon (Modelo 8050, Millipore). Los niveles de concentración de la mezcla reactiva adicionada a cada una de las membranas y la notación que se usará, a lo largo del presente documento, se muestran en la Tabla 3. Para las membranas modificadas con una sola concentración de mezcla reactiva, la identificación se restringe únicamente al número de réplica, es decir,  $M_1$  para la réplica 1,  $M_2$  para la 2 y  $M_3$  para la réplica 3.

**Tabla 3.** Descripción de las mezclas reactivas adicionadas durante la producción de RPIs.

Nivel de concentración de la mezcla reactiva	Número de experimento	Identificación de la membrana	Composición de CLME: NMDG en 150 mL de dioxano-agua
0	1	M <sub>0</sub>	-
1	1	M <sub>11</sub>	20.4 : 43.8 mmol
	2	M <sub>12</sub>	
2	1	M <sub>21</sub>	40.9 : 87.6 mmol
	2	M <sub>22</sub>	
3	1	M <sub>31</sub>	92.3 : 61.3 mmol
	2	M <sub>32</sub>	

Una vez incorporada la mezcla reactiva en el interior de la membrana de UF, la polimerización se llevó a cabo a 30 °C, durante 30 min y en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) con el fin de inhabilitar la acción del inhibidor (4-*terc*-butilcatecol) presente en el monómero precursor. Al finalizar la reacción, las membranas se lavaron y se caracterizaron como se describe más adelante (ver sección 5.3). Un esquema de la reacción de polimerización se muestra a continuación en la Fig 8.



**Fig. 8.** Reacción de polimerización entre el monómero VB-NMDG y NMA.

### 4.3 Caracterización de las membranas poliméricas

La caracterización de las membranas se realizó antes y después de la formación de las RPIs. Esta consistió en los siguientes experimentos: Determinación del grado de incorporación de cadenas de NMDG mediante la formación de la RPI, caracterización hidrodinámica de la

membrana, medidas del ángulo de contacto, determinación de las energías superficiales, imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectros de reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFT). El procedimiento realizado para desarrollar cada uno de estos análisis se detallan a continuación.

#### **4.3.1 Grado de incorporación de cadenas de NMDG**

El número de moléculas de glucamina incorporados en la membrana se determinó gravimétricamente a partir de las masas de las membranas modificadas y sin modificar. Así, las membranas fueron pesadas antes de la formación de la RPI, posteriormente, después de efectuada la polimerización se lavaron mediante UF y se secaron para efectuar el registro de la masa final.

#### **4.3.2 Caracterización hidrodinámica de la membrana**

La caracterización hidrodinámica de la membrana (CHM) permite determinar los cambios asociados a la construcción de la RPI, así como el grado de incorporación del polímero. Dentro de los parámetros a analizar se encuentran: la permeabilidad, el tamaño de poro, cambios en la porosidad superficial, entre otros. Para esta caracterización se realizó un test de permeabilidad ( $L$ ), el cual consistió en la medición del flujo ( $J$ ) de agua a través de la membrana a diferentes presiones ( $P$ ) (las presiones aplicadas fueron 100, 200 300 y 400 kPa). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando agua bidestilada a una temperatura de 25 °C y midiendo la masa de agua por unidad de tiempo ( $t$ ) mediante análisis gravimétrico (empleando una balanza analítica Shimadzu AUX220). Teniendo en cuenta que el valor de  $L$  presenta un decaimiento exponencial con el tiempo, hasta alcanzar un valor asintótico asociado al equilibrio de presiones en los distintos componentes del sistema, las medidas se realizaron de manera posterior al acondicionamiento de la membrana. Para esto, inicialmente se aplicó agua a la máxima presión de trabajo (400 kPa) hasta alcanzar un valor de  $J$  constante asegurándose de esta forma, la completa hidratación de la membrana [63].

Los resultados se analizaron utilizando el modelo de Hagen-Poiseuille para describir una membrana equivalente con las mismas características funcionales de la membrana real [64]. Bajo este tratamiento se asume que la membrana se comporta como una serie de capilares

cilíndricos de igual tamaño y homogéneamente distribuidos, a través de los cuales existe flujo laminar. Este modelo lleva a la ecuación que se muestra a continuación [64].

$$J = \frac{\varepsilon r_p^2}{8\eta\Delta y} \Delta P = L\Delta P; \text{ donde } \varepsilon = \frac{n_p \pi r_p^2}{A_m} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde  $\Delta P$  es el cambio en la presión,  $\varepsilon$  es la porosidad superficial,  $r_p$  es el radio de poro de la membrana,  $\eta$  la viscosidad,  $\Delta y$  el espesor de la membrana,  $n_p$  el número de poros y  $A_m$  el área de la membrana. Mediante esta ecuación es posible determinar  $L$ , el cambio en el número de poros, en la porosidad superficial, la disminución del tamaño del poro efectivo, entre otros parámetros de comparación relativos que permiten constatar la modificación de la membrana (por ej., el porcentaje de incorporación de polímero en la formación de la RPI).

Con los datos de flujo en función de  $P$  y  $t$  obtenidos de la CHM, se evaluó el comportamiento de las membranas después de la modificación para evaluar si los cambios de flujo experimentados podían describirse de manera análoga a membranas que hayan experimentado fouling (ensuciamiento). Las ecuaciones para los 4 modelos empleados en la descripción del mecanismo de fouling evaluados se muestran a continuación

- *Bloqueo completo de poro:*

$$J = J_0(k_b A_m) / t \quad [\text{Ec. 4}]$$

Donde  $A_m$  es el área de la membrana,  $k_b$  un coeficiente fenomenológico que es constante cuando el bloqueo de poro es completo,  $t$  el tiempo,  $J$  es el flujo y  $J_0$  es el flujo inicial (o flujo de referencia).

- *Bloqueo interno de poro:*

$$\frac{2}{J^{1/2}} = \frac{2}{J_0^{1/2}} + k_s A_m^{1/2} \cdot t \quad [\text{Ec. 5}]$$

Donde  $k_s$  es un coeficiente fenomenológico constante para el bloqueo interno de poro.

- *Bloqueo intermedio de poro:*

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_i A_m \cdot t \quad [\text{Ec. 6}]$$

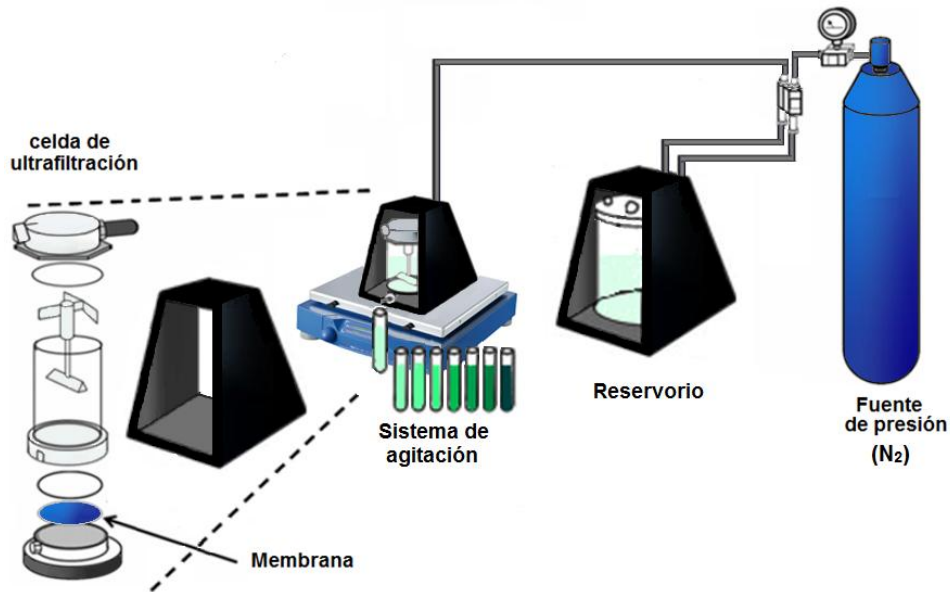
Donde  $k_i$  es un coeficiente fenomenológico constante para el bloqueo de poro intermedio.

- *Formación de torta:*

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + 2k_c A_m^2 \cdot t \quad [\text{Ec. 7}]$$

Donde  $k_c$  es un coeficiente fenomenológico constante para el bloqueo de poro por formación de torta.

El equipamiento empleado para la CHM se muestra en la Fig. 9.



**Fig. 9.** Dispositivo experimental de UF.

### 4.3.3 Medidas de ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto se hicieron mediante análisis digital de imágenes usando una cámara de 42x modelo Nikon coolpix P510 y el software analizador de imágenes Digital- Micrograph™ 3.7.0. (Gatan Inc.). Con el fin de registrar cambios en la hidrofiliidad de la membrana se depositó una gota de agua sobre la superficie de la

membrana modificada y sin modificar, y de inmediato se capturó la interface sólido-agua-gas en formato de video para su posterior análisis [65].

#### 4.3.4 Determinación de las energías superficiales

Mediante medidas de ángulo de contacto de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 4.3.2, y aplicando la teoría del DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) se realizó el cálculo de las energías superficiales de las membranas, mediante un sistema de ecuaciones de varias variables. Para llevar a cabo los experimentos, una gota de tres solventes de diferente polaridad (agua, etilenglicol y 1,3-propanediol) se depositó en la superficie de cada una de las muestras [65,66]. La determinación de las energías superficiales se calculó mediante la ecuación:

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^{(+)} \gamma_l^{(-)})^{0.5} + (\gamma_s^{(-)} \gamma_l^{(+)})^{0.5} = \frac{1}{2}(1 + \cos \theta) \quad [\text{Ec. 8}]$$

Donde  $\gamma$  es la energía superficial,  $s$  se refiere al sólido,  $l$  al líquido,  $d$  a las interacciones de largo alcance o dispersivas,  $(+)$  y  $(-)$  las componentes polares acídicas y básicas respectivamente.

#### 4.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes de SEM tanto de la superficie como del corte transversal de la membrana sin modificar y de las membranas modificadas. Para ello, las membranas fueron cubiertas previamente con un capa fina de oro para su posterior análisis utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 6380LV. Mediante estos análisis se estudiaron características superficiales y morfológicas de las membranas como las variaciones en el tamaño de poro, rugosidad y grado de incorporación de la resina sobre la membrana. Adicionalmente, por medio de dispersión de energía de rayos X o espectroscopia EDS se realizó un análisis cuantitativo de la composición elemental de cada una las muestras [65, 67].

### **4.3.6 Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFT)**

Análisis de FTIR de las superficies de las membranas se realizaron utilizando un equipo Thermo Nicolet 6700 con un accesorio Graseby Specac para las medidas de reflectancia difusa. Esta caracterización se realizó a las membranas sin modificar y a las membranas modificadas, con el fin de identificar la presencia de grupos característicos del monómero funcionalizado en la RPIs formadas [68].

## **4.4 Evaluación de la capacidad de retención de boro**

Estos experimentos se dividieron en dos etapas principalmente: (1) experimentos de retención de boro y (2) cuantificación de boro remanente por el método de la azometina-H, los cuales se detallan a continuación:

### **4.4.1 Experimentos de retención**

Se realizaron experimentos de retención mediante el método de lavado [69] y experimentos tipo batch mediante diferentes membranas a diferentes pH (5.0, 7.0 y 9.0, ya que se encuentran en rangos típicos de acidez del suelo).

**4.4.1.1 Experimentos por el método de lavado:** Para los experimentos de retención por el método de lavado se empleó una celda de UF (Amicon, modelo 8050, Millipore), ver Fig. 9. En estos experimentos 25.0 mL de la solución de ácido bórico a una concentración de 20 mg/L y al pH de trabajo fueron adicionados al interior de la celda de UF y posteriormente desde el reservorio se hizo pasar agua a igual pH. La presión utilizada fue de 300 kPa usando nitrógeno gaseoso como fuente de presión y una agitación constante de 200 rpm. El permeado se colectó en fracciones de 10 mL a los cuales se le midió el tiempo de recolección para cada fracción y la concentración de boro. Una vez finalizado cada experimento, la membrana se descargó mediante lavados sucesivos con agua a pH 11.

Cada una de las fracciones colectadas tanto del permeado, como del retenido, se almacenó en recipientes plásticos con el fin de evitar interferencias al momento de la cuantificación

(ver sección 4.3.2.3). La capacidad máxima de retención de la membrana ( $CMR_m$ ) se determinó mediante la siguiente relación

$$CMR_m = \frac{C_i R_m V_c}{W_M} \quad [\text{Ec. 9}]$$

Donde  $C_i$  es la concentración inicial de la solución,  $V_c$ , el volumen de solución en la celda,  $W_M$  la masa de la membrana y  $R_m$  es la retención de la membrana definida por:

$$R_m = 1 - \frac{C_0}{C_i} \quad [\text{Ec. 10}]$$

Donde  $C_0$  es la concentración de boro en la celda de UF posterior a la retención por parte de la membrana.

Además, a partir de los datos obtenidos se calculó la razón de enlace molar mediante la siguiente expresión:

$$r_{molar} = \frac{n_B}{n_{NMDG}} \quad [\text{Ec. 11}]$$

Donde  $r_{molar}$  es la razón de enlace molar,  $n_B$  en número de moles de boro y  $n_{NMDG}$  el número de moles de NMDG.

**4.4.1.2 Experimentos por lotes:** Con el fin de evaluar la dependencia de la retención de boro conforme varía la concentración de mezcla reactiva empleada para la modificación de la membrana, se realizaron experimentos por lotes con soluciones de boro a pH 7.0. Posterior al contacto con la membrana, la solución se filtró y la concentración de boro remanente en la solución se cuantificó mediante el método de la azometina-H (ver sección 4.3.2.3). Estos experimentos se realizaron a una concentración de 3.00 mg/L y un tiempo de 60 min, para favorecer el contacto de la membrana con el boro en solución, así como la difusión del  $\text{HBO}_3$  a través de los poros. La concentración fue seleccionada considerando un punto medio entre deficiencia y cantidad excesiva de boro en los extractos de suelo por el método del agua caliente, para simular condiciones de fertilización de campo.



La retención de boro por parte de la membrana para estos experimentos se define como:

$$R_B = 1 - \frac{C_f}{C_i} \quad [\text{Ec. 12}]$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  con las concentraciones inicial y final, respectivamente.

**4.4.1.3 Cuantificación de boro por el método de la azometina-H:** La cuantificación de boro se realizó empleando un equipo de espectroscopia de UV-Vis Varian Cary a una longitud de onda de 415 nm debido a que a esta longitud de onda se obtuvo la máxima absorbancia. A continuación se detalla el protocolo seguido para la preparación de las soluciones.

La solución tampón se preparó disolviendo 100.0 g de acetato de amonio en 160.0 mL de agua. Por otro lado se disolvió 2.86 g de EDTA en 50.0 mL de ácido acético. Esta solución se refrigeró durante 12 horas antes de su uso. Por su parte la solución de azometina-H consistió en disolver 0.45 g de Azometina-H y 1.0 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua. Posteriormente se almacenó en la oscuridad hasta su uso. El procedimiento para realizar las mediciones consistió en disolver 2.5 mL de la muestra con 1.0 mL de la solución de azometina-H y 1.0 mL de la solución tampón. La solución resultante se almacenó por 40 minutos en la oscuridad antes de ser medida. Para esta parte del proceso se empleó únicamente material de plástico con el fin de evitar interferencias provenientes de los borosilicatos del vidrio.

## 4.5 Retención de boro fitodisponible en muestras de suelo

Estos experimentos se llevaron a cabo empleando tres tipos de suelos, recolectados en diferentes municipios del departamento de Córdoba. Los cuales poseen valores de pH, similares a los que se emplearon para la evaluación de la retención de boro por parte de las membranas. Cada suelo fue previamente secado a temperatura ambiente y tamizado empleando un tamiz de 2 mm, antes de realizarse los análisis respectivos.

Para llevar a cabo la evaluación de la retención de boro en las muestras de suelo, en primera instancia, se realizó la caracterización de los suelos (ver sección 4.5.1.), luego la extracción de boro por el método de agua caliente, como se muestra en la sección 4.5.2 y finalmente se

evaluó la retención de boro siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sesión 4.3.4.1. A continuación se describen cada una de las etapas.

#### **4.5.1 Caracterización de los suelos utilizados**

Esta etapa consistió en la determinación de factores físicos y químicos que permiten establecer el tipo de suelo de trabajo e inferir aspectos relacionados con la fertilidad. Entre los parámetros evaluados están: la textura, el pH, el contenido de materia orgánica, contenido de fósforo disponible, azufre, bases intercambiables (Na, K, Ca y Mg) y elementos menores (Cu, Fe, Zn y Mn). A continuación se describe, de forma general, el procedimiento realizado para cada análisis los cuales corresponden a los métodos para análisis de suelos sugeridos por el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) [7].

- *Determinación del pH:* La determinación del pH se realizó por el método potenciométrico, para el cual se preparó una suspensión 1:1 de suelo/agua que fue agitada por 20 s y se dejó en reposo durante 30 min. Posteriormente, se agitó nuevamente la solución y se procedió a medir el pH con un electrodo.
- *Determinación de la textura:* La determinación de la textura se realizó por el método de los Bouyoucos, en ella, a una dispersión de suelo se le adicionó pirofosfatos de sodio al 8 % y mediante lecturas con hidrómetro se determinó el porcentaje de arena, limo y arcilla.
- *Determinación de la materia orgánica fácilmente oxidable (M.O.):* La materia orgánica se determinó por el método de Walkley-Black. Para este proceso se adicionaron 5.0 mL de solución de dicromato de potasio 1.0 N a 0.3 g de suelo, posteriormente se adicionó 10.0 mL de ácido sulfúrico concentrado y la solución resultante se dejó en reposo durante 30 min. Transcurridos los 30 min, se adicionaron 100.0 mL de agua y cuando la mezcla resultante alcanzó la temperatura ambiente, se adicionaron 5.0 mL de ácido ortofosfórico (85 %) y se agregó 1.0 mL de la solución de difenilamina. Finalmente el dicromato sin reaccionar se tituló con una solución ferrosa 1.0 N.
- *Determinación de fósforo disponible:* Esta determinación se llevó a cabo por el método de Bray II. Para ello, 20.0 mL de solución extractora (compuesta de HCl 0.1 N y  $\text{NH}_4\text{F}$  0.03 N) fue adicionada a 2.85 g de suelo agitando durante 40 s y filtrando de inmediato.

Del filtrado se tomó 1.0 mL y se le adicionaron 9.0 mL de solución colorimétrica para la cuantificación de fósforo. La solución colorimétrica se preparó a partir de dos soluciones ácidas, una de ellas compuesta de molibdato de amonio (0.1 mol/L) y tartrato de antimonio y potasio (0.1 mol/L). La otra es una solución ácido ascórbico. La cuantificación se realizó a una longitud de onda de 882 nm.

- *Determinación de azufre disponible:* Esta determinación se llevó a cabo por el método del monofosfato de calcio. Para ello, 50.0 mL de solución extractora de monofosfato de calcio se adicionaron a 10.0 g de suelo agitando durante 20 min a 170 rpm utilizando un agitador orbital y de vaivén AO-400. Posteriormente se filtró empleando un papel filtro Watman No. 42 y del filtrado se tomaron 5.0 mL que se mezclaron con 5.0 mL de solución ácida (compuesta de ácido nítrico y ácido acético glacial, relación 1:4) y 2.0 mL de una solución turbimétrica de cloruro de bario [0.7 mol BaCl<sub>2</sub>/L solución]. La solución resultante se dejó en reposo durante 40 min y posteriormente se procedió a la cuantificación de azufre. La cuantificación se realizó a una longitud de onda de 420 nm.
- *Determinación de bases intercambiables (Na, K, Ca y Mg):* Esta determinación se realizó empleando un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3110. Para la preparación de la muestra, se adicionaron 25.0 mL de solución de acetato de amonio 1.0 N a 5.0 g de suelo, agitando durante 20 min y filtrando inmediatamente a través de un papel filtro Watman No. 42. Del filtrado se tomó una alícuota de 5.0 mL y se llevó a un volumen de 50.0 mL con agua destilada. De esta solución se realizaron las mediciones de Na y K por emisión atómica a las longitudes de onda de 589.0 y 766.5 nm, respectivamente, y de Ca y Mg por absorción atómica empleando longitudes de onda de 422.7 y 285.2 nm, respectivamente.
- *Determinación de elementos menores (Cu, Fe, Zn y Mn):* Para este proceso se pesaron 10.0 g de suelo y se le adicionaron 40.0 mL de solución extractora (compuesta por HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La dispersión se agitó por 20 min y se filtró inmediatamente. El filtrado se analizó por espectroscopia de absorción atómica mediante atomización por llama. Las longitudes de onda empleadas para los elementos medidos fueron: Cu: 324.8 nm, Zn: 213.9 nm, Fe: 248.3 nm y Mn: 279.5 nm.

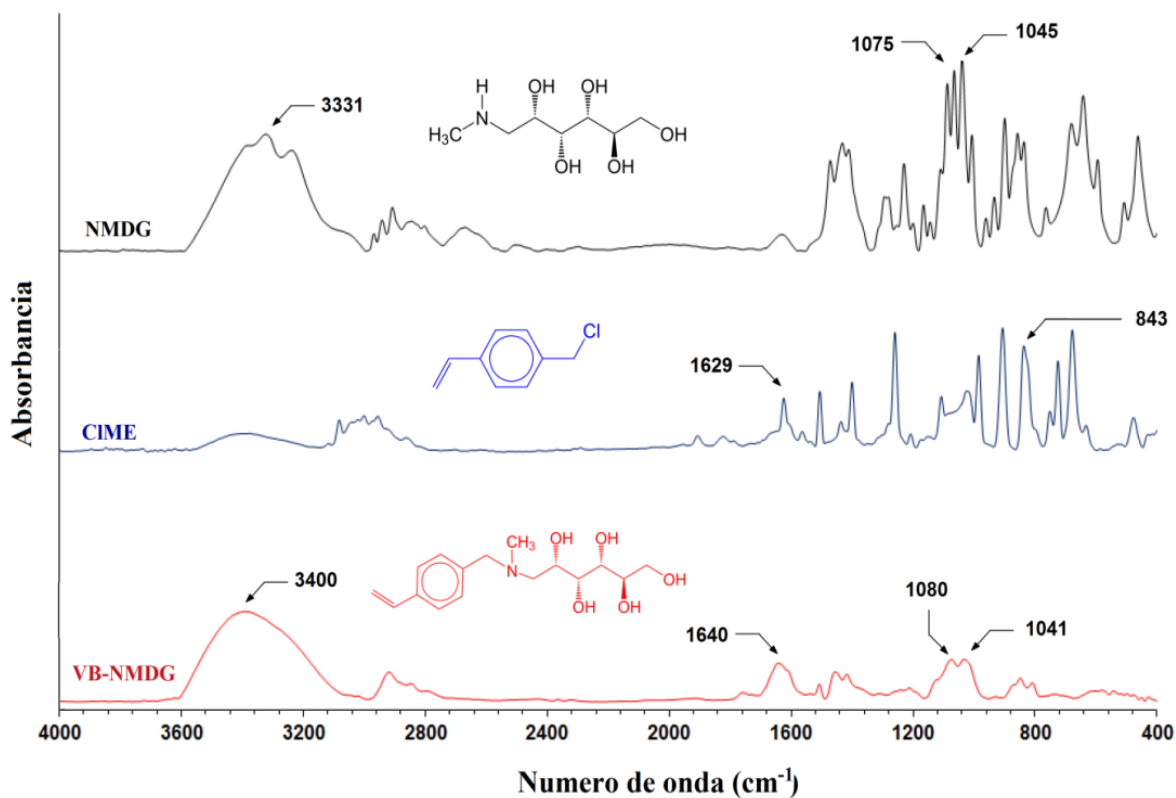
#### **4.5.2 Extracción de Boro por el método de agua caliente**

En primer lugar, se pesaron 10.0 g de suelo y se introdujeron en una bolsa ziploc con 19.5 mL de agua, sin agitar se adicionó 0.5 mL de una solución de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al 10 %. En el caso del suelo 3, se adicionó también 0.05 g de carbón activado para eliminar la coloración de la muestra ya que presentó una mayor coloración. Posteriormente, se introdujeron 14 bolsas con diferentes muestras de suelo a un microondas y empleando una potencia de 490 W se programó un tiempo de 5 min, al cabo del cual se sacaron las muestras y se dejaron en reposo durante 30 min para finalmente filtrar la solución empleando papel cuantitativo. El extracto se almacenó en tarros plásticos hasta la cuantificación del boro por el método de la azometina-H.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Funcionalización del monómero VB-NMDG

La funcionalización del monómero CIME se constató en primer lugar mediante espectroscopia de infrarrojo. Los espectros del monómero de partida (CIME), la NMDG y el monómero funcionalizado (VB-NMDG) se muestra en la Fig. 10. Las bandas mostradas para cada uno de los espectros se resumen en la Tabla 4, en la cual se observa que para el monómero VB-NMDG aparecen las bandas características de la NMDG y el CIME, sin embargo, la desaparición de la banda característica de la vibración del enlace C-Cl sugiere que se llevó a cabo la funcionalización del monómero CIME.



**Fig. 10.** Espectro infrarrojo de los precursores usados en la funcionalización del monómero: NMDG, CIME y la resina obtenida de VB-NMDG.

**Tabla 4.** Asignación de bandas de FTIR para los compuestos NMDG, CIME y VB-NMDG [70,71].

	NMDG			CIME		VB-NMDG			
Enlace	O-H	C-O	C-N	C=C	C-Cl	O-H	C=C	C-O	C-N
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	3331	1075	1045	1629	843	3400	1640	1080	1041
Intensidad*	f	f	f	m	f	f	m	f	f

\*f = fuerte, m = media

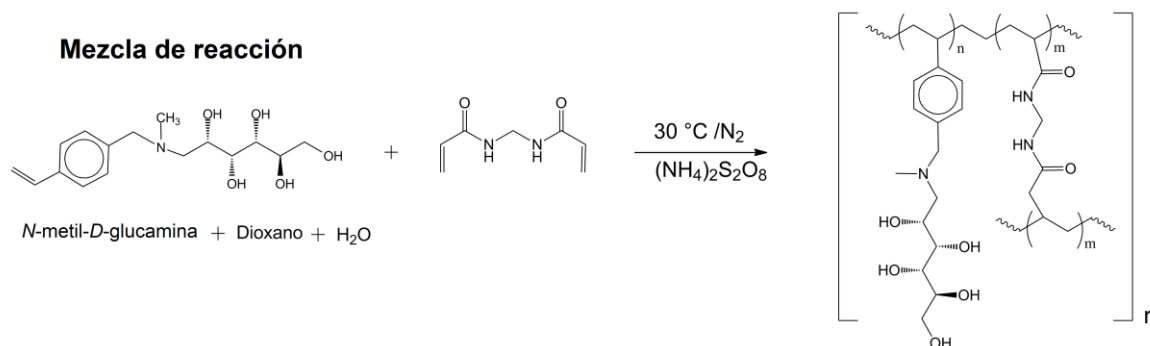
Como parte de la caracterización del VB-NMDG, una vez realizado el análisis de infrarrojo, se constató su composición elemental, empleando para ello 2.436 g de muestra. Los valores obtenidos y los esperados se comparan en la Tabla 5, en la cual se observan pequeñas variaciones entre estos valores, que pueden ser atribuidas al método analítico teniendo en cuenta que según la literatura, la desviación relativa del método para C, N e H que es 0.3, 0.3 y 0.2 %, respectivamente [72]. Con base en esto, se puede afirmar que el compuesto final posee el mismo porcentaje de elementos que tiene el monómero funcionalizado.

**Tabla 5.** Descripción de la composición elemental esperada y experimental para el monómero VB-NMDG.

Elemento	Esperada (%)	Experimental (%)
N	4.502	4.519
C	61.697	61.860
H	8.098	8.213

Además, la prueba de reactividad química dio positiva. Es decir, la fase acuosa polimerizó. La formación de una resina en la fase acuosa obtenida de la reacción indica que efectivamente el doble enlace, asociado al CIME, se encuentra presente en dicha fase. Debido a la naturaleza hidrofóbica del CIME este doble enlace solo puede estar en fase acuosa si la funcionalización del monómero se efectuó según lo esperado ya que las

cadenas de NMDG insertadas suministran la hidrofiliidad suficiente para la solubilización completa de las unidades de CIME. Esta prueba es de carácter cualitativo, sin embargo, para un volumen conocido y mediante la adecuada medida de la masa de resina obtenida, esta prueba puede ser utilizada para determinar el grado de funcionalización obtenido (rendimiento para la obtención de VB-NMDG). Un esquema de la prueba se muestra en la Fig. 11.



**Fig. 11.** Descripción de la prueba de reactividad química.

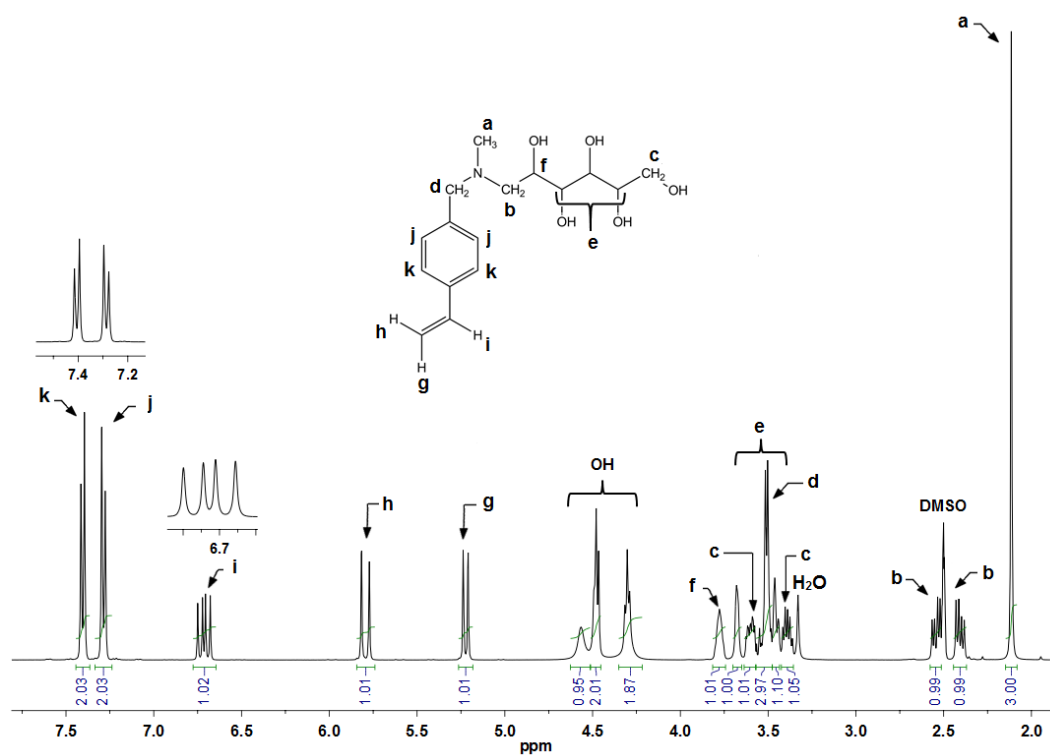
El porcentaje de rendimiento de la funcionalización del CIME fue de 72.4 %. Nótese que en la formación de la resina se adiciona entrecruzador e iniciador, sin embargo, las masas de los mismos pueden considerarse despreciable debido a que la cantidad adicionada no supera el 2 % molar con respecto al monómero.

Finalmente, la caracterización estructural del monómero se realizó mediante RMN. En las Figuras 12 y 13 se muestran los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. En estos espectros, las señales mostradas confirman la estructura del monómero VB-NMDG, tal como se describe a continuación.

En el espectro RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz), de la Fig. 12, se observan veinticinco (25) señales en total, las más representativas son: un singlete que integra para tres protones correspondiente al CH<sub>3</sub> nombrado como **a** en la estructura dentro de la figura. A 2.11 ppm. A 2.41 y 2.54 ppm aparecen dos multipletes cada uno integrando para un protón, estos se pueden atribuir a los dos protones del CH<sub>2</sub> nombrados como **b**. Por otro lado, se observa un singlete que integra para dos protones a 3.52 ppm, este se atribuye al CH<sub>2</sub> nombrado como **d**. Las señales que aparecen entre 4.30 y 4.57 ppm que integran para cinco protones

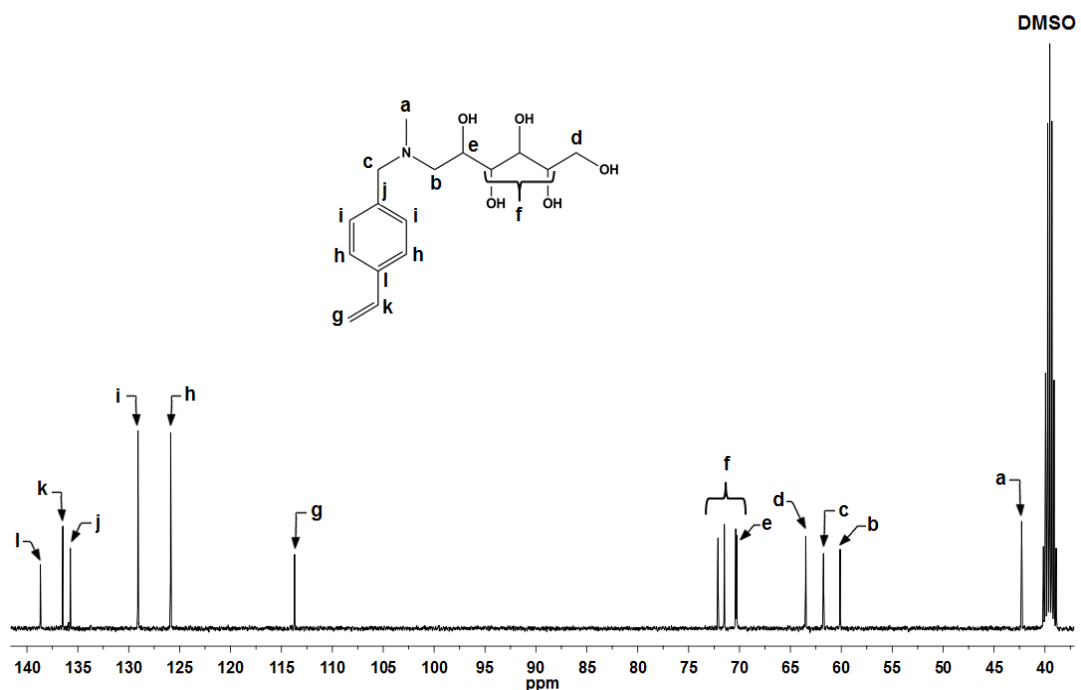
corresponden a los hidrógenos de los grupos OH en la estructura. Por otro lado, el doblete que integra para un protón y aparece a 5.23 ppm corresponde al protón **g** ( $J = 11.0$  Hz). Otro doblete que aparece a 5.79 ppm y que integra para un protón corresponde al protón **h** ( $J = 17.7$  Hz). El doble doblete que integra para un protón y que aparece a 6.74 ppm se atribuyen al protón **i** ( $J = 10.9, 17.7$  Hz). Finalmente, a campo bajo se observan dos dobletes correspondientes a los protones del anillo bencénico, el doblete que integra para dos protones y aparece a 7.29 ppm corresponde al protón **j** ( $J = 8.1$  Hz) y el doblete que integra para dos protones y aparece a 7.40 ppm corresponde al protón **k** ( $J = 8.0$  Hz).

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz) de la Fig. 13 para el VB-NMDG confirma la estructura planteada. Las señales más representativas para esta estructura son: una señal correspondiente al grupo  $\text{CH}_3$  nombrado en la figura como carbono C (**a**) a 42.29 ppm, las señales de los  $\text{CH}_2$  enlazados al nitrógeno correspondiente a los carbonos C (**b**) y C (**c**) aparece a 60.11 y 61.75 ppm, respectivamente. El carbono C (**g**) aparece a 113.71 ppm, las señales de los carbonos bencénicos denotados como **h**, **i**, **j** y **l** aparecen a 125.88, 129.09, 135.37 y 138.73 ppm, respectivamente. Finalmente, la señal del carbono C (**k**) aparece a 136.48 ppm.





**Fig. 12.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) del monómero VB-NMDG.

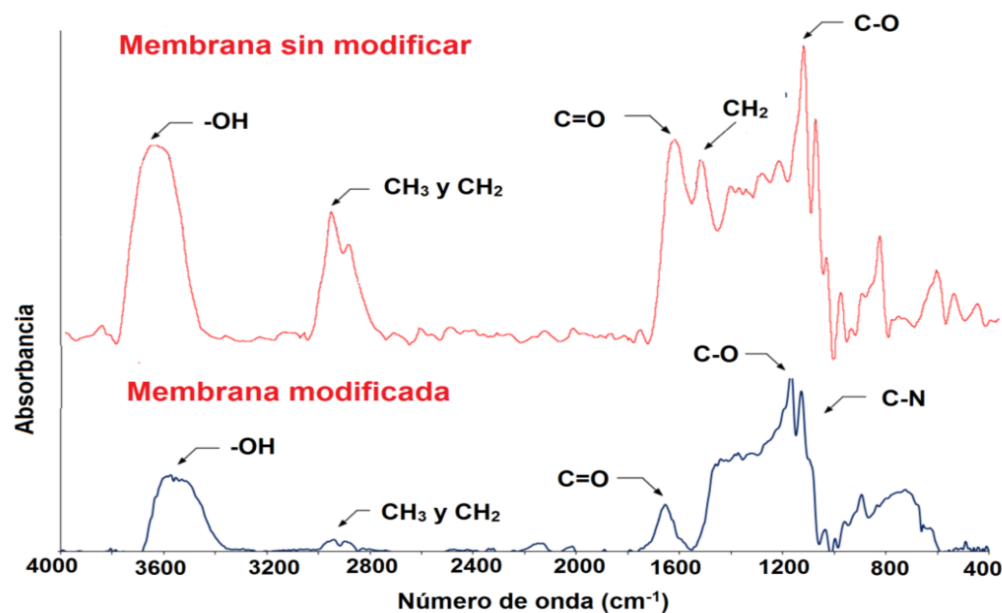


**Fig. 13.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) del monómero VB-NMDG.

## 5.2 Caracterización de las membranas

### 5.2.1 Caracterización estructural

En la Fig. 14 se muestran los espectros de DRIFT de la membrana modificada y sin modificar. Se puede apreciar que las bandas características del enlace C-O se superponen con la banda esperada para el enlace C-N, por lo tanto, aunque la aparición de la banda alrededor de  $1117\text{ cm}^{-1}$ , asociada al enlace C-N de la NMDG es el cambio esperado más representativo [73], el solapamiento de bandas impide la aplicación de esta técnica para la identificación de los grupos NMDG. En la Tabla 6 se resumen las principales bandas para cada membrana.



**Fig. 14.** Espectro DRIFT de la membrana sin modificar y la membrana modificada vía RPI.

**Tabla 6.** Resumen de las señales obtenidas por DRIFT para la membrana sin modificar y la membrana modificada.

Membrana Modificada					Membrana sin modificar				
Enlace	O-H	C-H	C=O	C-O	O-H	C-H	C=O	C-O	C-N
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	3545	2856	1601	1162	3518	2909	1654	1165	1117
Intensidad*	f	m	f	f	f	m	f	f	F

\*f = fuerte, m = media

Por otro lado, el número de unidades de glucamina y el porcentaje de resina incorporada para cada una de las membranas se resume en la Tabla 7. Se puede observar desde los datos obtenidos que la incorporación de la resina es mayor para las membranas preparadas con la mezcla reactiva con mayor concentración de monómero (esto es, 92.3 mmol de CIME). Sin embargo, a concentraciones menores no se observó una diferencia apreciable entre las distintas membranas. Estos resultados se pueden explicar mediante el efecto Trommsdorff

(o efecto gel), el cual consiste en la auto aceleración de la reacción de polimerización con el aumento de las concentraciones del monómero.

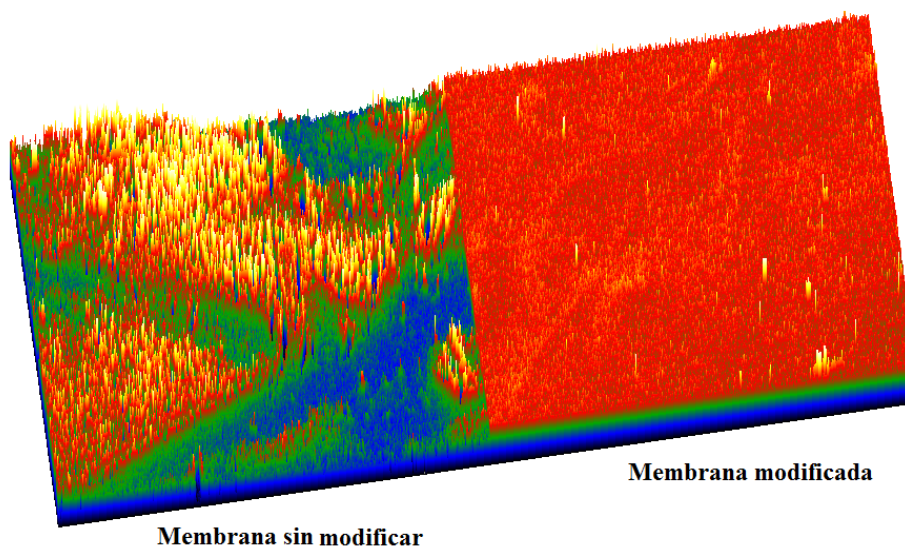
**Tabla 7.** Unidades de glucamina incorporadas en las membranas a diferentes concentraciones de mezcla reactiva.

Membranas	M <sub>11</sub> - M <sub>12</sub>	M <sub>21</sub> -M <sub>22</sub>	M <sub>31</sub> -M <sub>32</sub>
Unidades de glucamina incorporadas ( $1 \times 10^{-5}$ )*	$1.37 \pm 0.57$	$1.83 \pm 0.13$	$5.98 \pm 0.68$
Resina incorporada (%)	$3.4 \pm 1.4$	$3.8 \pm 0.6$	$13.9 \pm 0.5$

\* Las unidades están dadas en milimoles

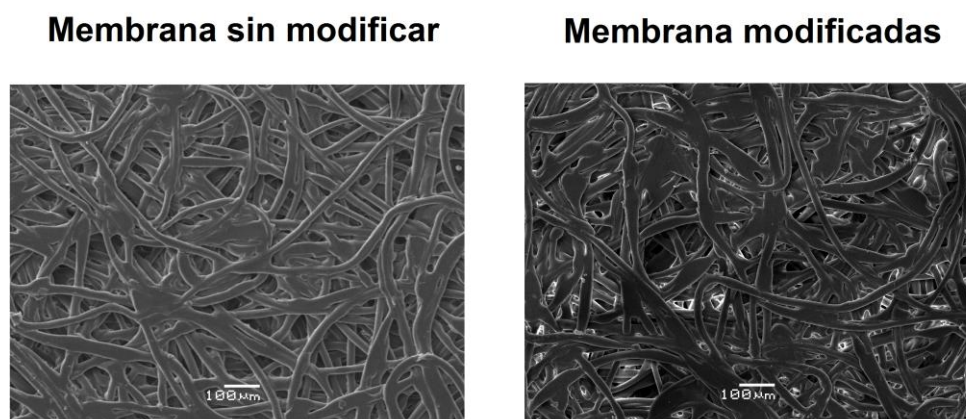
### 5.2.2 Caracterización superficial

En la Fig. 15 se muestra la comparación de las imágenes de SEM de la membrana modificada y sin modificar. Se puede apreciar cambios en la rugosidad superficial por la formación de la RPI. Esto sugiere que la formación de la RPI no ocurre de forma exclusiva en el interior de los poros y por ende, las propiedades de la superficie de la membrana (por ejemplo, la hidrofiliidad) se ven afectadas por la polimerización efectuada.



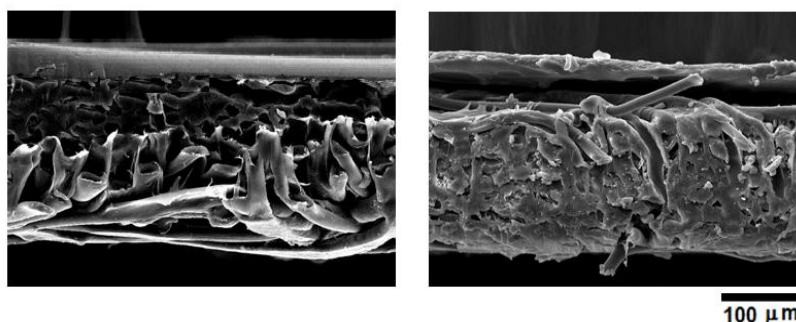
**Fig. 15.** Imagen de SEM de la superficie de las membranas antes (derecha) y después de la modificación (izquierda).

La caracterización superficial de las membranas por SEM y EDS se realizó a la capa activa, el soporte y a la sección transversal. En la Figura 16 se muestran las imágenes de SEM de los soportes de las membranas sin modificar y modificadas. No se observaron cambios significativos que sugieran que la RPI se formó en el interior de los microporos del soporte. Esto se puede explicar debido a la separación de fases que tiene lugar durante la polimerización debido a la naturaleza hidrofóbica del soporte que viene a ser opuesta a la del poli(VB-NMDG).



**Fig. 16.** Imágenes de SEM para los soportes de la membrana sin modificar y modificada.

Las imágenes de SEM del corte transversal se muestran en la Figura 17. No se observó un cambio significativo en el espesor de la capa activa por la formación del poli(VB-NMDG) sobre su superficie.



**Fig. 17.** Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana sin modificar (izquierda) y la membrana modificada (derecha).

Desde los resultados obtenidos en el análisis funcional de la membrana se concluye que la modificación de RPI ocurre principalmente a nivel de la capa activa la cual se ve afectada en su porosidad superficial y rugosidad.

Debido a los cambios en la superficie de la capa activa es de esperar que la modificación de la membrana genere cambios en las propiedades de hidrofiliidad de la superficie y en las energías superficiales del sólido. Los valores de los ángulos de contacto medidos a la membrana antes y después de la modificación con tres solventes de diferentes polaridades se muestran en la Tabla 8. Estos valores indican que la hidrofiliidad de la superficie se incrementa por la formación de la RPI. El aumento de la hidrofiliidad de la superficie puede ser explicado como resultado del incremento de grupos hidrófilos provenientes de las cadenas de glucamina (grupos-OH) que permiten una interacción más fuerte entre la superficie y las moléculas polares a través de enlaces de hidrógeno.

**Tabla 8.** Ángulos de contacto para los tres solventes utilizados

Líquido de prueba	Agua (°)	Etilenglicol (°)	1,3-propanediol (°)
Membrana sin modificar	72.1 ± 0.3	79.5 ± 0.4	69.0 ± 0.1
Membrana modificada	51.8 ± 0.2	50.2 ± 0.5	68.3 ± 0.2

Además de las medidas de ángulo de contacto, empleando la ecuación 8 se determinaron los valores de las energías superficiales del sólido y sus respectivas contribuciones polares y dispersivas. Estos resultados se muestran en la Tabla 9. Los valores de energía superficial obtenidos sugieren que la contribución dispersiva es predominante tanto en la membrana modificada como en la membrana sin modificar. En términos generales la energía requerida para generar una nueva superficie se ve disminuida y por tanto se concluye que la resistencia del material disminuye respecto a su valor inicial. Sin embargo, a pesar de que termodinámicamente las membranas son más susceptibles de formar una nueva superficie, estas siguen siendo operativas, dentro del rango que presión de los experimentos. Hecho que se verificó experimentalmente durante la ejecución de los mismos.

**Tabla 9.** Energías superficiales para las membranas antes y después de modificar

Líquido de prueba	$\gamma_s$ (J/mol)	$\gamma_s^d$ (J/mol)	$\gamma_s^{(-)}$ (J/mol)	$\gamma_s^{(+)}$ (J/mol)
Membrana sin modificar	2896.0	2619.9	1875.0	10.2
Membrana modificada	574.5	448.4	322.3	12.3

### 5.2.3 Caracterización funcional

Los valores de permeabilidad de las membranas antes y después de la modificación ( $L_0$  y  $L_f$ , respectivamente) se detallan en la Tabla 6. Como se puede observar, el valor de  $L_f$  en la mayoría de los casos disminuye, lo cual indica que el flujo de agua que puede pasar a una determinada presión es menor. La ley de Darcy indica que el flujo de agua a través de la membrana es directamente proporcional a la presión aplicada en la región controlada por la presión. En esta región, la constante de proporcionalidad entre  $J$  y  $P$  es  $L$ . Al ser la permeabilidad una propiedad inherente de la membrana la cual se encuentra asociada al tamaño, número de poros y espesor, los cambios en  $L$  y  $L_{rel}$  ( $L_{rel} = L_0/L_f$ ) reflejan cambios en estos parámetros. Por consiguiente, a partir de las medidas obtenidas se puede concluir que la formación de la RPI genera cambios significativos en la estructura de la membrana. Dado que en la sesión 5.2.2 se concluyó que no había un cambio significativo en el espesor, la variación en los valores de permeabilidad sugiere que si hubo un cambio significativo tanto en el número como en el diámetro de los poros.

**Tabla 10.** Permeabilidades para las membranas modificadas y sin modificar a diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de ClME).

Membranas		$L \times 10^{-7}$ (m/skPa)						
		M <sub>00</sub>	M <sub>11</sub>	M <sub>12</sub>	M <sub>21</sub>	M <sub>22</sub>	M <sub>31</sub>	M <sub>32</sub>
<b>Sin modificar</b>	$L_0$	7.04	7.40	7.50	7.30	8.03	7.84	7.39
<b>Modificada</b>	$L_f$	--	2.46	6.25	<u>8.47</u>	<u>9.87</u>	4.65	0.73
	$L_{rel}$	--	0.33	0.83	1.16	1.22	0.59	0.10

En el caso de las membranas M<sub>21</sub> y M<sub>22</sub> los valores de  $L_f$  incrementaron con respecto  $L_0$  y por consiguiente, los valores de  $L_{rel}$  fueron mayores que uno. Estos resultados discrepan

con el resultado esperado y se explican mediante el deterioro de la capa activa, sin embargo, se reportan para resaltar la importancia de los cuidados que se deben tener para garantizar la preservación de la integridad de la capa activa en la preparación de las RPIs. Ya que las propiedades de retención de boro no dependen del flujo sino del número de grupos NMDG incorporados, para los fines del presente proyecto estas membranas,  $M_{21}$  y  $M_{22}$ , son adecuadas desde un punto de vista funcional, es decir, estas no pierden su capacidad de retención de boro ya que los grupos NMDG están presentes en la membrana. Las membranas que permanecieron integras en su capa activa ( $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{31}$  y  $M_{32}$ ) mostraron diferentes valores de  $L$  y  $L_{rel}$  para una misma concentración de monómero en la mezcla de reacción, esto sugiere que aunque el método de inyección de flujo es adecuado para la incorporación de la mezcla de reacción en el interior de los poros para la posterior formación de la RPI, se requiere la mejora del procedimiento para producir membranas con iguales características de permeabilidad. Así, desde este punto de vista, las membranas obtenidas en todos los casos son diferentes entre ellas.

Mediante comparación de los valores de  $L$  obtenidos y los valores de permeabilidad de boro a través de capas lipídicas reportados en la literatura ( $0.8 \times 10^{-7} \text{ cms}^{-1}$ ) se observa que las membranas obtenidas presentan valores de  $L$  del mismo orden de magnitud [40].

En la Tabla 11, se muestran los valores de  $L$  de las membranas antes y después de la modificación con una misma concentración de mezcla reactiva. Estas membranas corresponden a una segunda funcionalización del monómero, por lo tanto a una segunda mezcla reactiva equivalente a las membranas  $M_{22}$  (concentración de monómero intermedia, 43.8 mmol de CIME).

**Tabla 11.** Permeabilidades para las membranas modificadas y sin modificar a una misma concentración de monómero (43.8 mmol de CIME).

Membranas		$L \times 10^{-7} \text{ (m/skPa)}$		
		$M_1$	$M_2$	$M_3$
<b>Sin modificar</b>	$L_0$	5.32	8.99	9.34
<b>Modificada</b>	$L_f$	2.30	1.87	4.07
	$L_{rel}$	0.43	0.21	0.43

Se puede observar a partir de los datos de la Tabla 11 que los valores de  $L$  y  $L_{rel}$  de las membranas modificadas disminuyen respecto a la membrana inicial. El valor medio de  $L$  obtenido para las membranas modificadas fue de  $2.75 \pm 1.17$  m/s con un coeficiente de variación del 42.5 %. Además, el valor medio obtenido para  $L_{rel}$  fue de  $0.37 \pm 0.13$  m/s con un coeficiente de variación del 35.6 %. Si se comparan los coeficientes de variación (CV) de las membranas modificadas con los valores de respectivos de membranas comerciales de partida (28 %) se observa que el CV de estas últimas es menor. Además, se puede observar que partiendo de membranas con permeabilidades diferentes ( $M_1$  y  $M_2$ ) se obtienen membranas modificadas con un grado de disminución de permeabilidades similares (0.43 unidades de diferencia); así mismo, se puede observar que partiendo de membranas con permeabilidades similares ( $M_2$  y  $M_3$ ) se obtienen membranas modificadas con un grado de disminución de permeabilidades diferentes (2.2 unidades de diferencia).

Para determinar cuál es el efecto de las RPIs sobre las propiedades de permeabilidad de la membrana, se aplicó el modelo de Hagen-Poiseuille descrito por la ecuación 3. Bajo este modelo la RPI puede afectar la permeabilidad de la membrana mediante una variación del espesor de la membrana o mediante la variación del número, diámetro y distribución de los poros, esto es, efectos sobre la porosidad superficial ( $\varepsilon$ ) la cual corresponde a la fracción de superficie que corresponde a los poros, de este modo, se asume que todos los cambios en la permeabilidad de la membrana son el resultado de los cambios acaecidos en la estructura de los poros.

El valor de  $\varepsilon$  se determinó mediante la diferencia de masas entre la membrana con los poros completamente llenos de agua y la membrana con los poros completamente vacíos (volumen de agua total contenido en los poros,  $V_{M,H_2O}$ ), y el volumen geométrico total ( $V_M$ ) obtenido a partir de las dimensiones de la membrana. Lo anterior se expresa mediante la ecuación 13

$$\varepsilon = \frac{V_{M,H_2O} - V_M}{A_m \Delta y} \quad [\text{Ec. 13}]$$

A partir de las ecuaciones 3 y 13, y los datos de permeabilidad obtenidos se determinó el  $r_p$  y  $n_p$  de una membrana equivalente tipo Hagen–Poiseuille (ver Tablas 12 y 13).



**Tabla 12.** Valores de  $\varepsilon$ ,  $n_p$  y  $r_p$  para las membranas antes y después de modificar con diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de CIME).

Membranas		$M_{11}$	$M_{12}$	$M_{31}$	$M_{32}$
<b>Sin modificar</b>	$\varepsilon$	0.20	0.17	0.17	0.18
	$n_p$	9483	7121	6436	8153
	$r_p$ ( $\times 10^{-5}$ ) (m)	9.44	10.17	10.55	9.80
<b>Modificadas</b>	$\varepsilon$	0.15	0.20	0.16	0.23
	$n_p$	16934	10923	9259	12608
	$r_p$ ( $\times 10^{-5}$ ) (m)	6.20	8.74	8.46	2.77

En la Tabla 12 no se consideraron los valores de  $M_{21}$  y  $M_{22}$  debido a las razones expuestas previamente (sección 5.2.1). A partir de los datos tabulados se infiere que la formación de la RPI produce un fraccionamiento interno de los poros que, desde un punto de vista macroscópico, se refleja en un aumento del número de poros y una disminución del radio de los mismos. Esto implica que, de acuerdo con el modelo de Hagen–Poiseuille, los valores de  $L$  y  $L_{rel}$  medidos para las membranas modificadas difieran significativamente de las membranas de partida. Un comportamiento similar se observa en los datos correspondientes a la Tabla 13.

**Tabla 13.** Valores de  $\varepsilon$ ,  $n_p$  y  $r_p$  para las membranas antes y después de modificar con una sola concentración de mezcla reactiva (43.8 mmol de CIME).

Membranas		$M_1$	$M_2$	$M_3$
<b>Sin modificar</b>	$\varepsilon$	0.21	0.21	0.24
	$n_p$	14776	8658	10974
	$r_p(\times 10^{-5})$ (m)	7.78	10.14	9.65
<b>Modificada</b>	$\varepsilon$	0.30	0.12	0.24
	$n_p$	71175	14405	25778
	$r_p(\times 10^{-5})$ (m)	4.26	6.03	6.33

Los resultados sugieren que la modificación de las membranas mediante la formación de una RPI no produce un taponamiento u obstrucción de los poros por la resina polimérica

formada sino que se genera una nueva membrana con porosidad y estructura de poro diferente.

Según la ecuación 3, la permeabilidad depende de la cuarta potencia del  $r_p$  de manera proporcional, por lo tanto, una pequeña disminución de  $r_p$  se traduce en una fuerte disminución de  $L$ . Por otro lado, el  $n_p$  solo depende de forma proporcional en su primera potencia, por tanto, el aumento de  $L$  generado por el aumento  $n_p$  no compensa la disminución de  $L$  generada por la disminución de  $r_p$ .

Con el fin de cuantificar estos efectos, se definieron dos parámetros: la grado de variación del número de poros ( $g_{np}$ ) y la fracción de radio de poro ( $f_{rp}$ ). Ambos parámetros se describen en las ecuaciones 14 y 15.

$$g_{np} = \frac{n_{p1} - n_{p0}}{n_{p0}} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$f_{rp} = 1 - \frac{r_{p1}}{r_{p0}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

Donde  $n_{p1}$  es el número de poros de la membrana modificada,  $n_{p0}$  es el número de poros de la membrana sin modificar,  $r_{p1}$  es el radio de poro la membrana modificada y  $r_{p0}$  es el radio de poro de la membrana sin modificar. Los respectivos valores se muestran en las Tablas 14 y 15.

**Tabla 14.** Valores de  $g_{np}$  y  $f_{rp}$  para las membranas antes y después de modificar con diferentes concentraciones de mezcla reactiva (21.9, 43.8 y 65.7 mmol de CIME).

Parámetros	M <sub>11</sub>	M <sub>12</sub>	M <sub>31</sub>	M <sub>32</sub>
$g_{np}$	0.79	0.53	0.44	0.54
$f_{rp}$	0.34	0.14	0.20	0.72

**Tabla 15.** Valores de  $g_{np}$  y  $f_{rp}$  para las membranas antes y después de modificar con una sola concentración de mezcla reactiva (43.8 mmol de CIME).

Parámetros	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
$g_{np}$	3.82	0.66	1.35
$f_{rp}$	0.45	0.41	0.34

A partir de las Tablas 14 y 15, se observa que el incremento en el  $n_p$  y  $f_{rp}$  ocurren sin ninguna tendencia clara. Este resultado puede explicarse por los siguientes factores: la aleatoriedad inherente de la reacción de polimerización llevada a cabo, la tortuosidad y heterogeneidad de los poros iniciales de la membrana que actúan como reactores de polimerización y las variaciones generadas por el método de inyección de flujo de mezcla reactiva.

Desde los resultados obtenidos en el análisis funcional de la membrana se concluye que la modificación de RPI ocurre principalmente a nivel de la capa activa la cual se ve afectada en la disminución del radio de poro y en un incremento del número de poros presentes, además, a nivel superficial ocurren cambios de la rugosidad siendo despreciable los cambios en el espesor de la membrana. Por ende, los cambios de permeabilidad resultantes de la formación de la RPI son consecuencia principalmente de la reducción del tamaño de poro bajo el modelo de una membrana equivalente tipo Hagen-Poiseuille.

**5.2.3.1 Descripción del flujo mediante modelos de bloqueo de poro:** De la caracterización funcional mediante la estrategia de construcción de una membrana equivalente se estableció que el principal factor asociado a los cambios de permeabilidad fue la disminución del radio de poro. Desde un punto de vista práctico, la descripción del flujo podría describirse mediante modelos de bloqueo de poro ya que estos describen los efectos acaecidos sobre las propiedades de permeabilidad de la membrana como consecuencia de un agente externo (por ejemplo, solutos disueltos).

Estos modelos se aplicaron con el fin de evaluar si la membrana modificada mediante RPI se comporta como una membrana que haya experimentado colmatación o como una membrana nueva. La Tabla 16 muestra la ecuación lineal para cada modelo de bloqueo de poro, así como los parámetros empleados para determinar la linealidad del modelo. Por otro lado, la Tabla 17 muestra los coeficientes de correlación de los modelos de Hermian (ver Tabla 16) a partir de las medidas de flujo en función del tiempo obtenidas experimentalmente diferentes valores de pH. Se puede observar que, a partir de los valores de los coeficientes de correlación lineal, los datos experimentales no se ajustan a ninguno de los modelos aplicados, esto sugiere que la membrana modificada no se comporta como

una membrana que haya experimentado algún tipo de bloqueo de poro y que en lugar de eso puede ser considerada como una membrana completamente nueva.

**Tabla 16.** Ecuaciones lineales para cada modelo de bloqueo de poro

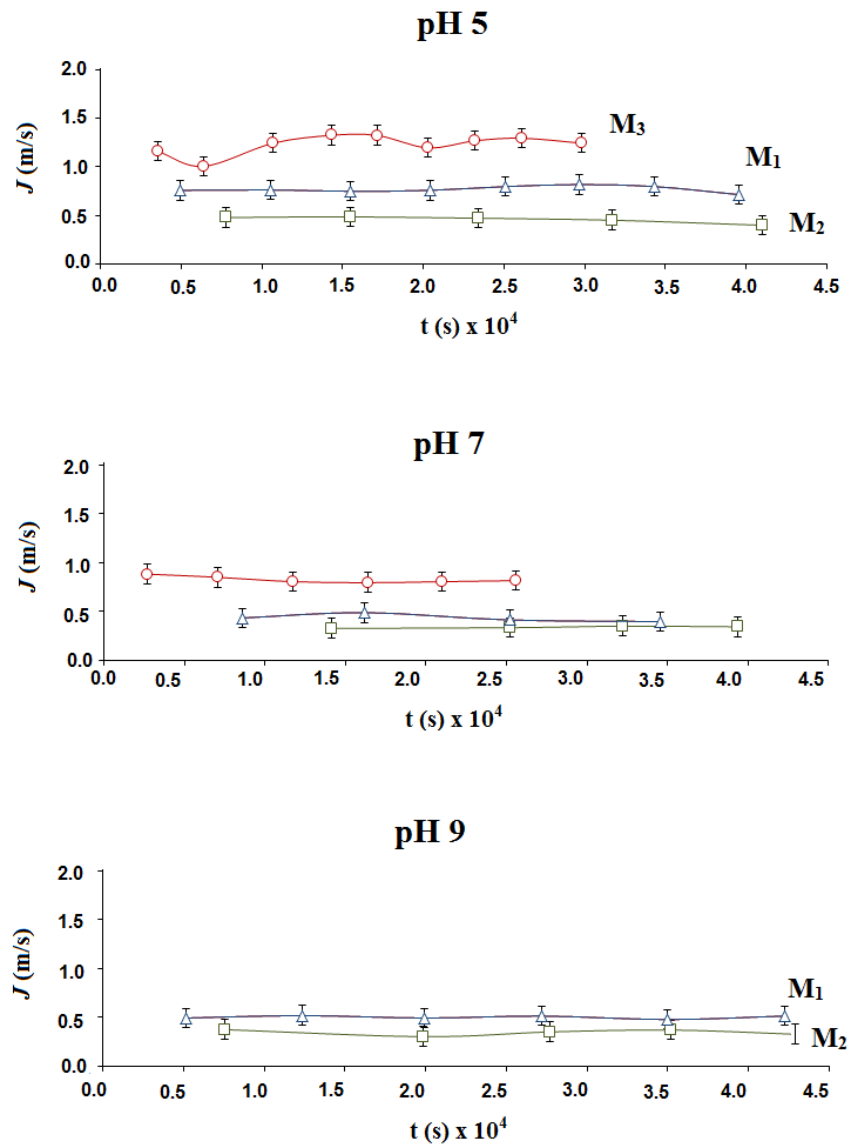
Modelo de bloqueo de poro	Ecuación lineal	$a$	$B$
Bloqueo completo de poro	$J = at^{-1} + b$	$J_0 k_b A_m$	0
Bloqueo interno de poro	$J^{-1/2} = at + b$	$2^{-1} k_s \sqrt{A_m}$	$J_0^{-1/2}$
Bloqueo intermedio de poro	$J^{-1} = at + b$	$A_m k_i$	$J_0^{-1}$
Formación de torta	$J^{-2} = at + b$	$2k_c A_m^2$	$J_0^{-2}$

**Tabla 17.** Coeficientes de correlación lineal para las ecuaciones de la Tabla 16 de los modelos de Hermian aplicados a las tres membranas a tres pHs diferentes.

Membrana	Coeficientes de correlación para cada tipo de bloqueo de poro				
		Completo	Interno	Intermedio	Formación de torta
M <sub>1</sub>	pH 5	0.036	0.0047	0.0011	2.46x10 <sup>-4</sup>
	pH 7	0.12	0.43	0.45	0.47
	pH 9	0.011	4.0x10 <sup>-5</sup>	7.0x10 <sup>-5</sup>	1.79x10 <sup>-4</sup>
M <sub>2</sub>	pH 5	0.37	0.78	0.78	0.73
	pH 7	0.78	0.75	0.76	0.76
	pH 9	0.15	0.030	0.0023	0.021
M <sub>3</sub>	pH 5	0.35	0.77	0.47	0.45
	pH 7	0.84	0.56	0.56	0.55
	pH 9	0.31	0.80	0.80	0.92

**5.2.3.2 Estabilidad de las membranas en función del pH:** Esta evaluación se efectuó mediante el monitoreo del flujo a tres pH diferentes 5.0, 7.0 y 9.0 que corresponden al rango de acidez en los cuales se pretende que sean usadas. Debido a la naturaleza de la capa activa de la membrana (celulosa) una reacción de hidrolisis puede ocurrir a pH ácido o básico; si esta reacción ocurriera, la integridad de la capa activa se vería afectada y el flujo

aumentaría. Los comportamientos obtenidos muestran que el flujo se mantiene constante a los tres pHs trabajados (5.0, 7.0 y 9.0) por lo tanto se concluye que la integridad de la membrana no se ve afectada en el rango de pHs analizados. La evolución del flujo en función del pH se muestra en la Fig. 18. El comportamiento de la membrana 3 no se muestra debido a que esta presentó daños físicos al final del experimento (daños mecánicos por el sistema de agitación debido a deterioro de una de las unidades de ultrafiltración).

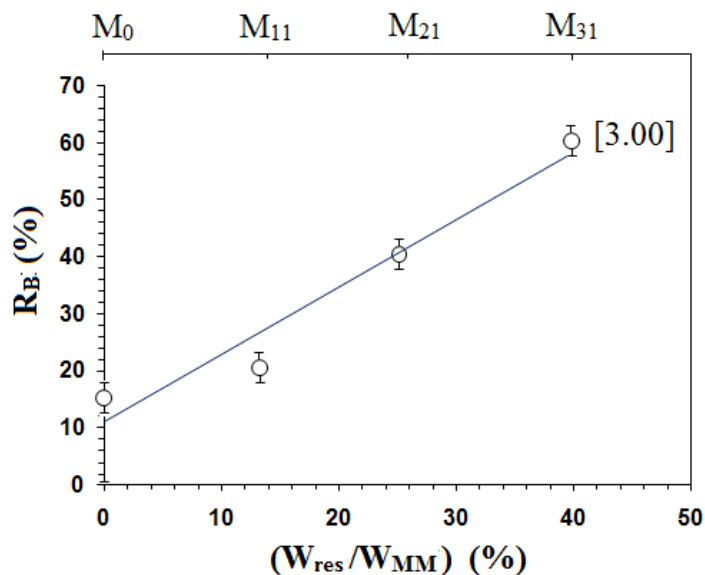


**Fig. 18.** Comportamiento del flujo en función del tiempo a diferentes pHs para las membranas modificadas a una misma concentración.

## 5.3 Propiedades de retención de boro

### 5.3.1 Membranas preparadas a diferentes concentraciones de mezcla reactiva

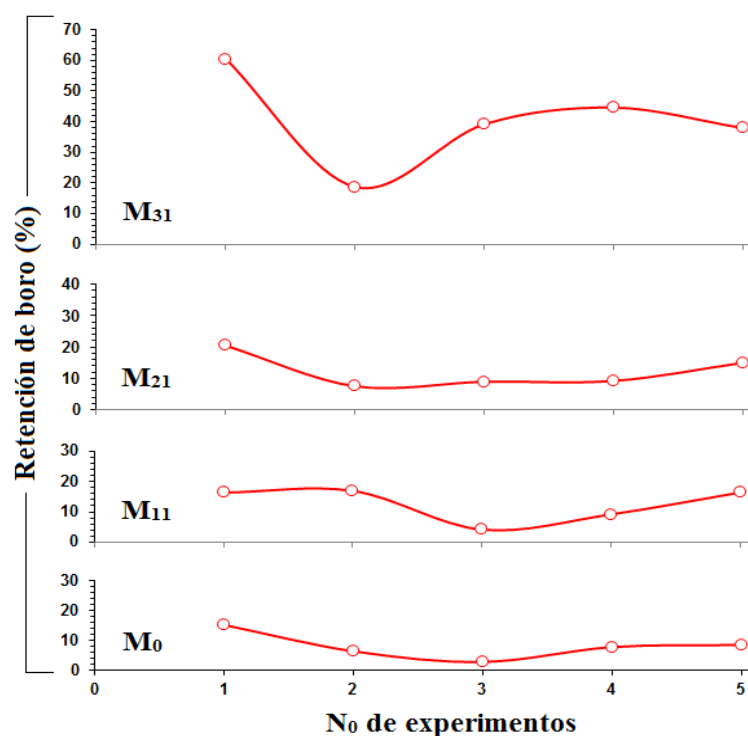
Para este experimento, se trabajó a una concentración de  $3.00 \text{ mgL}^{-1}$  durante un tiempo de 60 min observándose que los valores de  $R_B$  son inferiores al 100 % de retención, lo cual hace que las condiciones empleadas sean óptimas para el experimento, ya que si la retención es del 100 % no se podrán conocer datos de la cantidad máxima de boro capaz de retener la membrana. A continuación en la Fig. 19 se muestra el comportamiento mostrado por las membranas modificadas a diferentes concentraciones de muestra reactiva.



**Fig. 19.** Retención de boro a una concentración de  $3.0 \text{ mgL}^{-1}$  y tiempo de contacto de 60 min

La capacidad de la membrana para retener boro se debe a la incorporación de los grupos NMDG los cuales pueden formar complejos tetradentados de borato como se indicó previamente (ver Fig. 5, sección 3.2). Sin embargo, se debe tomar en consideración que cuando el  $\text{pH} > \text{pKa}$  se favorece la reacción de competición, es decir, el proceso de disociación de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en anión tetrahidroxiborato ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) (ver Ec. 1, sección 3.1.1). Por

lo tanto, la capacidad de retención de boro se espera que disminuya a valores de pH superiores a 9.2 como consecuencia del equilibrio de disociación ( $pK_a = 9.2$ ) [74]. Además, la capa activa inicial (celulosa) posee un rango de pH de operación entre 3-12, por fuera de dicho rango la celulosa sufre hidrólisis y la integridad de la membrana se ve comprometida. Debido a lo anterior, los experimentos de descarga se realizaron utilizando soluciones de NaOH a pH 11. Al evaluarse la capacidad de carga y descarga para las mismas membranas, 5 ciclos carga-descarga para cada una de ellas, no se evidenció una disminución en la capacidad de retención de boro por el sometimiento de las membranas a los ciclos de descarga, es decir, a pH 11.0 el boro retenido por la membrana puede ser recuperado y la membrana no pierde su capacidad de retención, como se muestra en la Fig. 20.



**Fig. 20.** Experimentos de carga-descarga para las membranas modificadas a diferentes concentraciones de monómero.

### 5.3.2 Capacidad máxima de retención

En la Tabla 18 se muestran los valores de  $CMR_m$  en función del pH para cada una de las membranas utilizadas. Se puede observar que la  $CMR_m$  se ve influenciada por el pH de la solución. En general, la retención de boro disminuyó con el incremento del pH desde 5 hasta 9. Esta variación puede explicarse mediante la formación de diferentes especies de aniones boratos en la medida que el pH se hace más básico (ver Fig. 1).

**Tabla 18.** Capacidad máxima de retención a diferentes pHs.

pHs	M <sub>1</sub>			M <sub>2</sub>			M <sub>3</sub>		
	5	7	9	5	7	9	5	7	9
CMR <sub>m</sub> (mg de B/g de membrana)	0.49	0.33	0.088	0.51	0.18	0.15	0.10	0.019	0.052

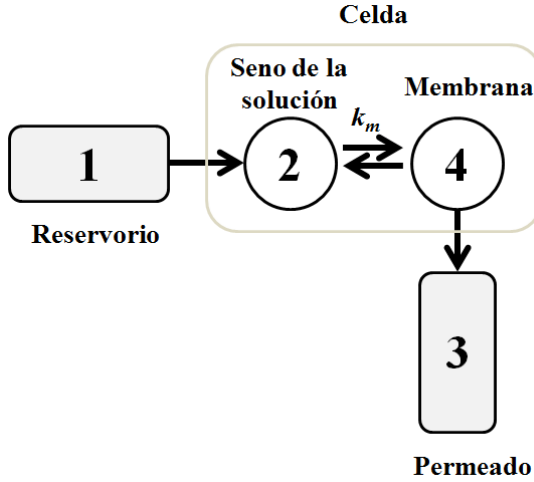
### 5.3.3 Modelamiento de los experimentos de lavado

El modelo evaluado se basa en el modelamiento del método de lavado previamente desarrollado para la técnica de retención en fase líquida asistida por polímeros, RFLP [75]. Aquí se presenta un refinamiento del modelo mediante la descomposición del parámetro de interacción entre la membrana y la especie en solución. Además, el modelo se evalúa por primera vez en un sistema donde el polímero está inmovilizado en los poros de la membrana.

**5.3.3.1 Detalles del modelo:** En primer lugar es importante definir el método de lavado como una variante de la técnica de RFLP la cual se basa, como su nombre lo indica, en el lavado de una solución constituida por un polímero soluble en agua y uno o más iones metálicos. Este experimento se lleva a cabo en medio acuoso y a un determinado pH en el interior de la celda de UF (ver Fig. 9). Durante el experimento se adiciona agua de forma continua desde el reservorio y se retira solución del interior de la celda a la misma velocidad teniendo lugar así un fenómeno de dilución y filtración simultánea.

El sistema bajo estudio se consideró como un grupo de cuatro regiones interconectadas como se muestra en la Fig. 21. Estas regiones son: 1) reservorio, 2) el seno de la solución, 3) el permeado (la fracción de la solución que pasa a través de la membrana) y 4) la membrana.





**Fig. 21.** Representación de las regiones consideradas durante el desarrollo del modelo.

El modelo consideró que el boro localizado en la región 2 (libre en la solución) es el único que puede ser detectado en la región 3 y que las interacciones que tienen lugar ocurren independientemente una de las otras. En este caso, la membrana es capaz de interactuar con el boro presente en la región 2, por lo tanto, se define una constante de interacción ( $k_m$ ) asociada a este elemento retenedor.

$$k_m = \frac{C_m}{C_c} = \frac{N_m V_c}{N_c W_m} \quad [\text{Ec. 16}]$$

Donde  $C_c$  es la concentración de boro en la celda, definida como el número de moles de boro en la celda ( $N_c$ ) en un volumen de solución ( $V_c$ ), y  $C_m$  la concentración de boro en la membrana definida como el número de moles de boro adsorbidos en la superficie de la membrana ( $N_m$ ) por unidad de masa de la membrana ( $W_m$ ).

De la ecuación 16 se concluye que  $dN_m = k_m W_m dC_c$  donde  $N_m$  es el número de moles en la región 4. Por lo tanto, a partir del balance de masa en las regiones 2, 3 y 4 (ver Fig. 21) se obtiene la siguiente relación:

$$-V_c dC_c = V_p dC_p + C_p dV_p + k_m W_m dC_c \quad [\text{Ec. 17}]$$

Donde  $V_p$  es el volumen del permeado y  $C_p$  la concentración en el permeado.

Asumiendo que las propiedades de retención de la membrana no se ven afectadas por las otras regiones, se puede considerar que la relación entre la derivada de la concentración en la celda y la del permeado es igual a:  $dC_c = \alpha dC_p$  donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad. Combinando ecuaciones se obtiene que

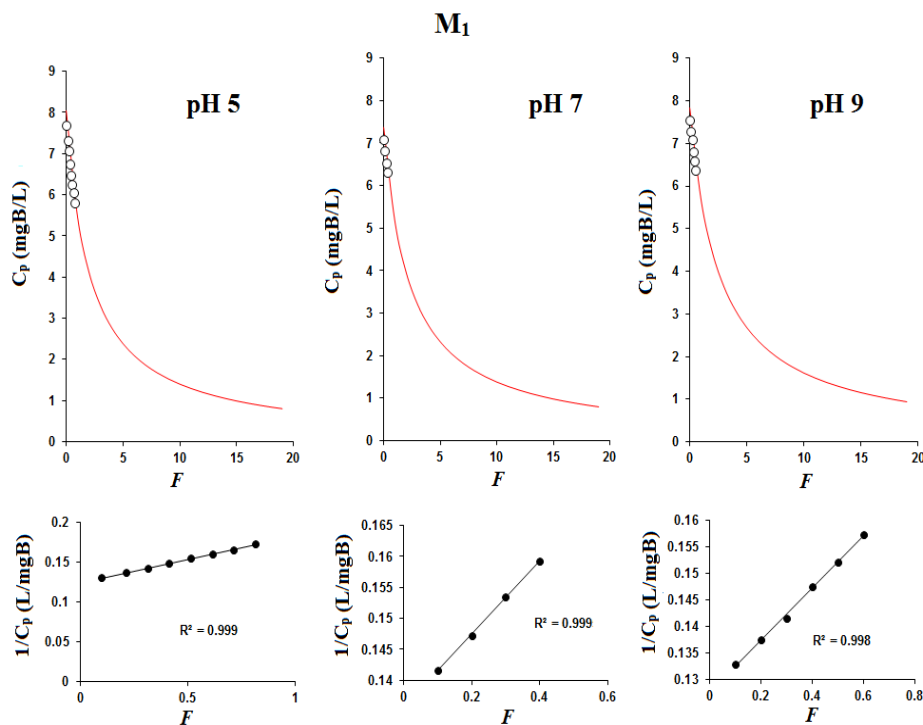
$$\frac{dC_p}{dV_p} = \frac{-C_p}{(V_c + k_m W_m) \alpha + V_p} \quad [\text{Ec. 18}]$$

Definiendo  $C_0$  como la concentración a  $t = 0$ , y resolviendo la ecuación 18, se obtiene

$$\frac{C_p}{C_0} = \frac{(1 + k_m W_m V_c^{-1}) \alpha}{(1 + k_m W_m V_c^{-1}) \alpha + F} = \frac{\alpha \Gamma_m}{\alpha \Gamma_m + F} \quad [\text{Ec. 19}]$$

Donde  $\Gamma_m$  se puede definir como un parámetro de interacción sistema dado por  $\Gamma_m = 1 + k_m W_m V_c^{-1}$  y  $F$  es el factor de filtración que viene dado por el volumen de permeado ( $V_p$ ), dividido por el volumen de la solución en la celda de UF ( $V_c$ ) durante un intervalo de tiempo  $t$ .

De acuerdo con la Ec. 19, se obtienen los perfiles de elución de cada uno de los experimentos de lavado, en la Fig. 22 se muestra la simulación de los perfiles de elución para la membrana  $M_1$ , los comportamientos en las membranas  $M_2$  y  $M_3$  fueron similares por ello se omiten en el presente documento. Desde los resultados obtenidos se observa que la simulación describe apropiadamente el comportamiento de los datos experimentales. En esta figura, además se ilustran, en la parte inferior, las rectas de  $1/C_p$  en función de  $F$  observándose que el comportamiento lineal predicho por el modelo fue satisfactorio en todos los casos. Se concluye por lo tanto que la elución de boro mediante el método de lavado puede ser descrita satisfactoriamente por la Ec. 19 cuando el polímero se encuentra entrelazado a la membrana de UF formando un RPI.



**Fig. 22.** Simulación de los perfiles de elución de  $M_1$  a diferentes pHs (5, 7 y 9).

## 5.4 Evaluación de las membranas en la retención de boro disponible en muestras de suelo

### 5.4.1 Caracterización de los suelos

Los resultados de la caracterización de los suelos se detallan en las Tablas 19 a la 21, en ellas se muestra la procedencia de cada suelo y la identificación de los mismos. Como se observa en la Tabla 19, el incremento en el subíndice del suelo (de  $S_1$  a  $S_3$ ) viene dado por el aumento en el valor de pH. En la parte inferior de los contenidos medidos se reporta el diagnóstico de fertilidad de los suelos de acuerdo con la siguiente notación: **a**: contenido abundante o valor alto pero no excesivo, **b**: contenido suficiente o valor adecuado, **c**: contenido moderado o valor medio y **d**: contenido deficiente o valor bajo.

**Tabla 19.** Identificación de los suelos, pH y contenidos de M.O., S, P y B disponibles.

Suelo		pH	M.O. (%)	S	P	B
Procedencia	Indentificación			(mg/kg)		
Montelibano	S <sub>1</sub>	4.88	0.34 d	19.3 d	2.7 d	1.2 a
U. de Córdoba	S <sub>2</sub>	6.39	1.19 d	4.6 d	18.5 c	0.6 a
Sincelejo	S <sub>3</sub>	7.24	1.02 d	7.7 d	35.6 a	1.0 a

**Tabla 20.** Bases intercambiables (Ca, Mg, K y Na), Al+H, CICE y elementos menores (Cu, Fe, Zn y Mn) para cada suelo.

Suelo	Ca	Mg	K	Na	Al+H	CICE	Cu	Fe	Zn	Mn
	(cmol+/kg)					(mg/kg)				
S <sub>1</sub>	0.7	0.02	0.04	0.07	5.42	6.2	0.9	9.8	0.4	1.6
	d	d	d	b			d	d	d	d
S <sub>2</sub>	9.6	7.3	0.34	0.12	--	17.3	3.8	33.6	3.5	58.8
	a	a	a	b			a	a	a	a
S <sub>3</sub>	33.0	14.2	0.10	0.51	--	47.8	0.8	5.6	0.9	21.0
	a	a	d	b			d	d	d	c

**Tabla 21.** Valores de porcentaje de arena, arcilla, limo y la clasificación textural para cada tipo de suelo.

Suelos	% A	% Ar	% L	Clase
S <sub>1</sub>	20.0	55.3	24.7	Arcilloso
S <sub>2</sub>	18.3	28.7	53.0	Franco arcillo limoso
S <sub>3</sub>	28.3	40.3	31.3	Arcilloso

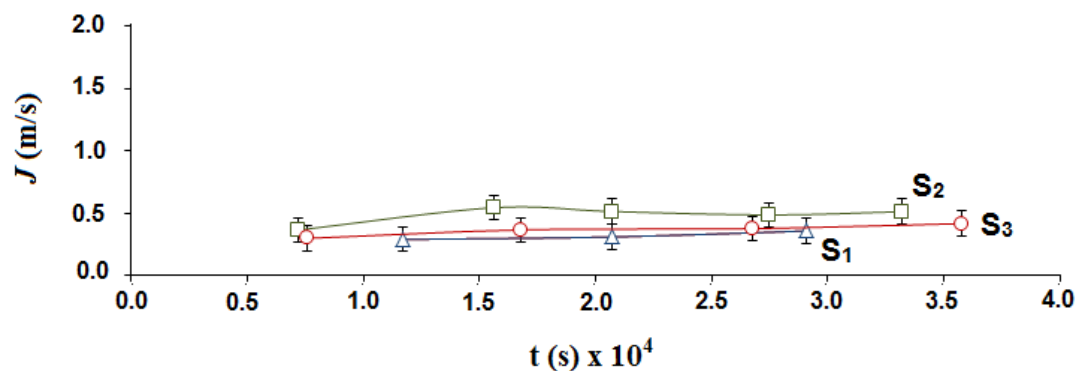
El B aunque es un elemento menor fue incluido en la tabla 19 en lugar de la 20 por corresponder al eje principal del proyecto, los contenidos de B disponible por el método del agua caliente indican que los suelos analizados contienen cantidades abundantes de B apto para ser absorbido por las plantas.

Como se puede observar, los contenidos de materia orgánica (M.O.) fueron deficientes en todos los casos; sin embargo, para el suelo S<sub>1</sub>, lo cual se evidencio en la coloración amarilla de este. En la Tabla 20 se muestran los contenidos de bases intercambiables medidos, estos fueron deficientes para el suelo S<sub>1</sub> y relativamente altos para los suelos S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>, esto puede ser atribuido al pH de estos suelos y a los bajos contenidos de M.O. Adicionalmente, se evidenció la presencia de aluminio intercambiable en el suelo S<sub>1</sub> lo cual se atribuye su acidez (pH < 5.5).

Por otro lado, aunque los contenidos de bases de intercambio fueron deficientes para el suelo S<sub>1</sub>, éste al igual que el suelo S<sub>3</sub> presentaron una capacidad de intercambio cationico efectiva (CICe) relativamente alta en comparación con el suelo S<sub>2</sub>; Un valor alto de CICe puede atribuirse a un mayor contenido de arcilla en estos suelos, lo que se vio reflejado en ls resultados de análisis textural (ver Tabla 21). En cuanto a los contenidos de elementos menores (Cu, Fe, Zn y Mn), mostrados en la Tabla 20, el único suelo que presentó contenidos abundantes de estos fue el suelo S<sub>2</sub>. Los bajos contenidos de estos elementos en los suelos S<sub>1</sub> y S<sub>3</sub> puede atribuirse muy probablemente a la deficiencia de minerales ricos en estos elementos.

#### **5.4.2 Experimentos de retención de boro para extractos acuosos de suelo**

Los experimentos con extractos de suelos fueron los mismos que los empleados para las soluciones de ácido bórico. Para estos experimentos únicamente se utilizó la membrana M<sub>2</sub>. En la Fig. 25, se muestra el comportamiento del flujo en función del tiempo cuando la membrana estaba en contacto con los tres tipos de suelos. Los comportamientos obtenidos muestran que el flujo se mantuvo constante en todos los casos, lo que significa que durante los experimentos no se espera la formación de colmatación.



**Fig. 23.** Comportamiento del flujo en función del tiempo para los tres extractos acuosos de suelo.

Como se mencionó anteriormente, la estabilidad del flujo indica que no hay formación de colmatación durante el experimento, sin embargo al tratarse de extractos de suelo que no han sido pasados previamente por un filtro con tamaño de poro inferior al de la membrana utilizada, es importante determinar el efecto sobre los poros, por lo que se aplicaron los modelos de Hermian a los datos de flujo de los extractos de suelo. Los coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 21 donde se observa que, en general, el comportamiento lineal predicho por los modelos no es satisfactorio lo que sugiere que en las membranas no ocurrió algún mecanismo de bloqueo de poro durante los experimentos.

**Tabla 22.** Coeficientes de correlación para las ecuaciones de la Tabla 16 de los modelos de Hermian aplicados a los tres suelos.

Suelo	Coeficientes de correlación para cada tipo de bloqueo de poro			
	Completo	Interno	Intermedio	Formación de torta
S <sub>1</sub>	0.77	0.95	0.96	0.97
S <sub>2</sub>	0.72	0.76	0.77	0.77
S <sub>3</sub>	0.93	0.99	0.88	0.99

Partiendo de los datos de retención, se calculó la  $CMR_m$  para los experimentos con los tres tipos de suelos, estos resultados son mostrados en la Tabla 22. Nótese que aunque los resultados corresponden a una misma membrana, los valores de  $CMR_m$  variaron

dependiendo del extracto de suelo utilizado, esto sugiere que es posible asociar una respuesta en términos de las características del suelo. Adicionalmente, se puede observar que el valor de  $CMR_m$  para  $S_1$  se reduce de forma drástica en comparación con el valor obtenido por un pH similar, 0.51 mg de B/g de membrana a pH 5 (ver Tabla 18). Esto puede atribuirse a interferencias por la presencia de aluminio, el cual sólo se encuentra en cantidades apreciables a pHs menores de 5.5. Estudios posteriores deben realizarse con el fin de aclarar este punto.

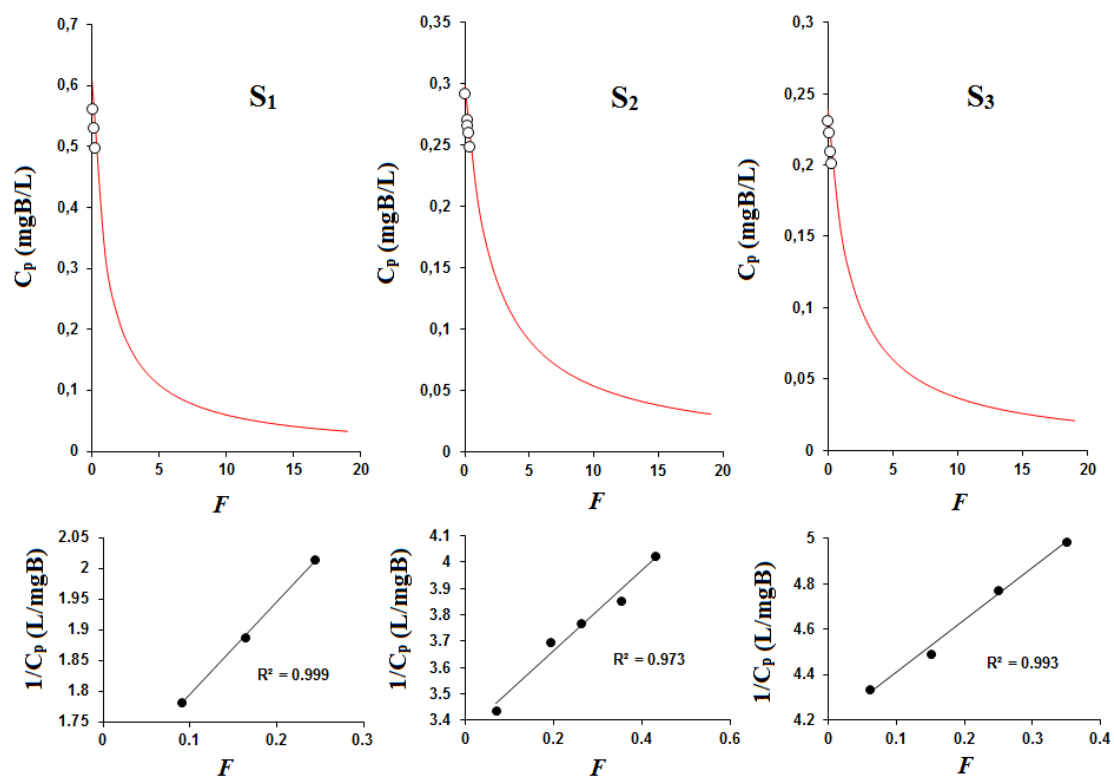
**Tabla 23.** Valores de  $CMR_m$  en los tres suelos analizados.

Suelo	$S_1$	$S_2$	$S_3$
$CMR_m$ (mg de B/g de membrana)	0.0023	0.51	0.10

Finalmente, en la Fig. 24 se presentan los perfiles de elución para estos experimentos, y se observa que al igual que en los experimentos con ácido bórico, los valores experimentales pueden ser predichos satisfactoriamente por el modelo (Ec. 19). En la parte inferior de la figura se ilustran que para las rectas de  $1/C_p$  en función de  $F$  el comportamiento lineal predicho por el modelo fue satisfactorio en todos los casos.

Lo anterior sugiere que al igual que en los experimentos realizados con soluciones de ácido bórico (sección 5.3), la  $CMR_m$  puede ser determinada mediante el modelamiento del método de lavado en un rango variable de pHs y composición química de los suelos. Así, a partir de un pequeño número de datos experimentales, mediante el modelo descrito por la ecuación 19, los perfiles de elución pueden ser simulados con el fin de minimizar los tiempos de cada experimento.

**M<sub>2</sub>**



**Fig. 24.** Perfiles de elución para los tres tipos de extractos acuosos de suelo.



## 6. Conclusiones

- A partir de los resultados aquí presentados se concluye que mediante la metodología empleada es posible, a partir de CIME y NMDG, sintetizar VB-NMDG con un rendimiento alrededor del 72.4 %. Además, el monómero obtenido puede ser polimerizado in situ en el interior de membranas de UF para generar nuevas membranas mediante la formación de un RPI y con la capacidad de retener boro desde soluciones acuosas.
- Desde los resultados obtenidos en el análisis superficial de las membranas se concluye que la modificación mediante RPI ocurre principalmente a nivel de la capa activa la cual se ve afectada en su porosidad superficial, hidrofiliidad y rugosidad.
- Desde los resultados obtenidos en el análisis funcional de la membrana se concluye que la modificación de membranas de UF via RPI produce una disminución del radio de poro y un incremento del número de poros. Los cambios en el espesor de la membrana pueden ser considerados despreciables.
- El perfil de elución de boro en simulaciones de experimentos de RFLP, cuando el polímero se encuentra entrelazado a la membrana de UF formando un RPI, puede ser descrito satisfactoriamente mediante el modelo aquí propuesto.
- Las membranas desarrolladas pueden ser empleadas para la retención de boro en solución acuosa y proveniente de extractos de suelos. Además, los resultados sugieren que es posible el desarrollo controlado de este tipo de membranas que permitan correlacionar la respuesta de los cultivos en condiciones de campo con la capacidad de retención de las membranas.

## **7. Recomendaciones y perspectivas**

La principal recomendación que se deriva de este trabajo es desarrollar las RPIs utilizando diferentes combinaciones de precursores, tanto de monómero vinílico, como de resina sustrato con el fin de mejorar las propiedades físicas del material, así como el costo del mismo.

En cuanto a las perspectivas, a continuación se dan una serie de aspectos susceptibles de estudio en el contexto del presente trabajo:

- El diagnóstico de boro fitodisponible en suelos.
- Estudio de un biosensor analizando la impedancia y buscando la respuesta en UV.
- El tratamiento de aguas de riego y procesos de desalinización.
- Estudio de fisiología vegetal en campo (Estudio de transporte de iones).
- Desarrollo de sistemas de fertilización inteligente (Suministrar boro según cambios del medio).

## 8. Productos asociados al proyecto

### Contribuciones a eventos internacionales

1. **Myleidi Vera**, Manuel Palencia, Nathalia Afanasjeva, Bernabé Rivas, Bruno Urbano. Modificación de superficies porosas de celulosa mediante polimerización in situ de *N*-(4-vinilbencil)-*N*-metil-D-glucamina. VI Coloquio de macromoléculas. Parral-Chile (2012).
2. Alexander Córdoba, **Myleidi Vera**, Manuel Palencia, Bernabé L. Rivas. Simulación de soluciones de polielectrólitos: Perturbación de la distribución de contraiones bajo un régimen de dilución infinitamente continua y su relación con la teoría de Manning Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP). Bogotá - Colombia (2012).

### Contribuciones en eventos nacionales

1. **Myleidi Vera**, Manuel Palencia, Enrique Combatt, Jaime Mercado. Modificación de membranas de ultrafiltración mediante redes poliméricas interpenetrantes: propiedades de retención de boro. III Simposio de Química. Cali-Colombia (2013).
2. Diana Penagos, **Myleidi Vera**, Diego Restrepo, Alexander Córdoba, Manuel Palencia, Enrique Combatt. Estudios de los cambios en las propiedades superficiales de membranas de ultrafiltración modificadas vía redes poliméricas interpenetrantes. III Simposio de Química. Cali-Colombia (2013).

### Artículos

1. **Myleidi Vera**, Manuel Palencia\*, y Bernabé L. Rivas. Interpenetrating polymer networks based in (4-vinylbenzyl)-*N*-methyl-*D*-glucamine supported on microporous polypropylene layers with retention boron capacity. (Enviado a: *Journal of Applied Polymer Science*).
2. Manuel Palencia, **Myleidi Vera**, Bernabé L. Rivas\*. Relation between filtration parameters and polymer-metal interaction properties in the liquid-phase polymer-based retention technique: poly(acrylic acid) and metal-ions ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ). (Enviado a: *Polymer Bulletin*).
3. Manuel Melendrez, **Myleidi Vera**, Manuel Palencia\*. Polymerization nanoreactors - Formation of interpenetrating polymer networks with lamellar-like shapes based in *N*-methyl-*D*-glucamine. (Enviado a: *Polymer*).

## 9. Referencias

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations, World agriculture: towards 2015/2030. Sumary report. 2002.
- [2] J. Wolska, M. Bryjak, Methods for boron removal from aqueous solutions - A review, *Desalination*, 310 (2013) 18-24.
- [3] A. Shibli, M. Srebnik, Environmental aspects of boron. En: H. A. Ali, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, (Eds.), Contemporary aspects of boron: chemistry and biological applications. Elsevier B. V., Amsterdam. 2005. 593 p.
- [4] S. Navarro, G. Navarro, Química agrícola: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. 2ª ed. Mundi-prensa, Barcelona. 2003. 487 p.
- [5] W. Ahmad, M. H. Zia, S. S. Malhi, A. Niaz, Saifullah, Boron Deficiency in soils and crops: a review. *Crop Plant*, (2012) 77-114.
- [6] F. H. Nielsen, B. J. Stoecker, J. G. Penland, Boron as a dietary factor for bone microarchitecture and central nervous system function, En: F. Xu, et al., (Eds.), Advances in plant and animal boron nutrition: proceedings of the 3 rd International symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition. Springer, Dordrecht, 2007. 401 p.
- [7] Instituto Geografico Agustin Codazzi (IGAC), Métodos analíticos del laboratorio de suelos. VI Edición. Bogotá, Subdirección de Agrología, 2006.
- [8] World Health Organization, Guidelines for drinling-water quality. 4 ed. India. 2011.
- [9] N. Hilal, G. J. Kim, C. Somerfield, Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, 273 (2011) 23-35.
- [10] R. M. Rao, A. R. Parab, K. Sasibhushan, S. K. Aggarwal, Studies on the isotopic analysis of boron by thermal ionisation mass spectrometry using NaCl for the formation of  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  species, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 273 (2008) 105-110.
- [11] R. G. Holdich, L. W. Cumming, S. Perni, Boron mass transfer during seeded microfiltration, *Chem. Eng. Res. Des.*, 84 (2006) 60-68.
- [12] R. N. Roy, L. N. Roy, M. Lawson, K. M. Vogel, C. P. Moore, W. Davis, F. J. Millero, Thermodynamics of the dissociation of boric-acid in seawater at S = 35

- from 0 °C to 55 °C, *Mar. Chem.* 44 (1993) 243–248.
- [13] R. E. Zeebe, A. Sanyal, J. D. Ortiz, D. A. Wolf-Gladrow, A theoretical study of the kinetics of the boric acid–borate equilibrium in seawater, *Mar. Chem.* 73 (2001) 113–124.
  - [14] I. Bonilla, L. Bolaños, Mineral Nutrition for Legume-Rhizobia Symbiosis: B,Ca, N, P, S, K, Fe, Mo, Co, and Ni: A Review, *J. Sustain. Agric. Environ.*, (2009) 253-274.
  - [15] H. Aubert, M. Pinta, Trace elements in soils. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977. 395 p.
  - [16] B. Wahbeh, T. A. Hamed, R. Kasher, Hydrogen and boric acid production via boron hydrolysis. *Renew Energ*, 48 (2012) 10-15.
  - [17] D. C. Adriano, Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer, New York. 2001. 867 p.
  - [18] R. Reid, Can we really increase yields by making crop plants tolerant to boron toxicity?. *Plant Sci.*, 178 (2010) 9-11.
  - [19] Y. T. Wie, Y. M. Zheng, P. Chen. Desing and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal, *Wat. Res.* 45 (2011) 2297-2305.
  - [20] D. J. Swaine, The trace-element content of soils. Commonwealth Agriculture Bureaux, England, 1955. 157 p.
  - [21] H. Polat, A.Vengosh, I. Pankratov, M. Polat, A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash, *Desalination*, 164 (2004) 173-188.
  - [22] S. L. McGreehan, K. Topper, D. V. Naylor, Sources of variation in hot water extraction and colorimetric determination of soil boron, *Comm. Soil. Sci. Plant Anal.*, 20 (1989) 1777-1786.
  - [23] U. C. Gupta, Some factors affecting the determination of hot-water-soluble boron from podzol soils using azomethine-H, *Can. J. Soil Sci.*, 59 (1979) 241-247.
  - [24] F. N. Ponnemperuma, M. T. Cayton, R. S. Lantin, Dilute hydrochloric acid as an extractant for available zinc, copper and boron in rice soils, *Plant Soil*, 61 (1981) 297-310.
  - [25] B. Cartwright, K. G. Tiller, B. A. Zarcinas, L. R. Spouncer, The chemical assessment of boron status of soils, *Austr. J. Soil. Res.*, 21 (1983) 321–332.
  - [26] B. Vaughan, v. Howe, Evaluation of boron chelates in extrating soil boron, *Comm.*

- Soil Sci. Plant Anal.*, 25 (1994) 1071–1084.
- [27] L. Zaijun, S. Qijun, C. Zhengwei, W. Qin, Z. Juan, 1-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as reagent for spectrophotometric determination of boron in plants, *Talanta*, 65 (2005) 1307-1312.
  - [28] S. Evans, U. Krahenbuhl, Boron analysis in biological material: microwave digestion procedure and determination by different methods, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 454-45.
  - [29] P. Carrero, J. L. Burguera, M. Burguera, C. Rivas, A time-based injector applied to the flow injection spectrophotometric determination of boron in plant materials and soils, *Talanta*, 40 (1993) 1967-1974.
  - [30] J. F. van Staden, T. A. van der Merwe, Automated in situ preparation of azomethine-H and the subsequent determination of boron in fertilizer process and water effluent streams with sequential injection analysis, *Analyst*, 125 (2000) 2094-2099.
  - [31] I. Sekerka, J. F. Lechner, Automated method for the determination of boron in water by flow-injection analysis with in-line preconcentration and spectrophotometric detection, *Anal. Chim. Acta*, 234 (1990) 199-206.
  - [32] M. A. Z. Arruda, E. A. G. Zagatto, A simple stopped-flow method with continuous pumping for the spectrophotometric flow-injection determination of boron plants, *Anal. Chim. Acta*, 199 (1987) 137-145.
  - [33] A. F. Roig-Navarro, F. J. López, F. Hernández, Application of azomethine-H method to the determination of boron in workplace atmospheres from ceramic factories, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356 (1996) 103-106.
  - [34] P. Carrero, A. Malavé, E. Rojas, C. Rondón, Y. P. Peña, J. L. Burguera, M. Burguera, On-line generation and hydrolysis of methyl borate for the spectrophotometric determination of boron in soil and plants with azomethine-H, *Talanta*, 68 (2005) 374-381.
  - [35] H. Matsuo, Y. Miyazaki, H. Takemura, S. Matsuoka, H. Sakashita, K. Yoshimura, <sup>11</sup>B NMR study on the interaction of boric acid with azomethine H, *Polyhedron*, 23 (2004) 955-961.
  - [36] M. Papaspyrou, L.E. Feinendegen, C. Mohl, M. Schwuger, Determination of boron

- in cell suspensions using electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 791-795.
- [37] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn, *Biology of plants*, 4th ed. Worth Publishers, New York, 1999. 685 p.
- [38] J. Azcón, M. Talón, *Fundamentos de fisiología vegetal*, 2 ed. McGraw Hill, España, 2008. 656 p.
- [39] A. Sánchez, *Curso de botánica y fisiología vegetal*, Universidad del Valle, Colombia, 1991. 146 p.
- [40] V. Morgan, Boron chemistry. En: W. Mellor, (Ed.), *Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Longman, New York, 1980. 285 p.
- [41] R. Reid, Update on boron toxicity and tolerance in plants, En: F. Xu, H. E. Goldbach, P.H. Brown, R.W. Bell, T. Fujiwara, C.D. Hunt, S. Goldberg, L. Shi (Eds.), *Advances in plant and animal boron nutrition: proceedings of the 3 rd International symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition*. Springer, Dordrecht, 2007. 401 p.
- [42] D. G. Blevins, K. M. Lukaszewski, Boron in plant structure and function, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49 (1998) 481–500.
- [43] J. A. Raven, Short- and long- distance transport of boric acid in plants. *New Phytol.*, 84 (1980) 231-249.
- [44] H. Hening, P. H. Brown, Absorption of boron by plants roots, *Plant. Soil.*, 193 (1997) 49-58.
- [45] N. Bıçak, H. O. Ozbelge, L. Yilmaz, B. F. Senkal, Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from N-glucidol-N-methyl-2 hydroxypropyl methacrylate, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 577 - 584.
- [46] N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, O. Arar, M. Bryjak, Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 1643 - 1650.
- [47] N. Kabay, I. Yilmaz, S. Samatya, M. Yuksel, M. Arda, M. Saglam, T. Iwanaga, K. Hirowatari, Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins I Laboratory tests. *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 163-170.
- [48] M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioglu, H. Mordogan, U. Ipekoglu, Removal of

- boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1999) 2553-2569.
- [49] N. Nadav, Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin, *Desalination*, 124 (1999) 131-135.
- [50] B. M. Smith, P. Todd, C. N. Bowman, Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 30 (1995) 3849-3859.
- [51] L. Melnik, O. Vysotkaja, B. Kornilovich, Boron behavior during desalination of sea and underground water by electrodialysis, *Desalination*, 124 (1999) 125-130.
- [52] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu. Terminology for membranes and membrane processes. *Pure Appl. Chem*, 68 (1996) 1479–89.
- [53] M. Cheryan Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Inc. U.S.A, 1986.
- [54] S. Judd, B. Jefferson. Membrane for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2003.
- [55] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [56] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47 (2006) 2217-2262.
- [57] B. L. Rivas, E. Pereira, I. Moreno, Water-soluble polymer-metal ion interactions, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003) 173-208.
- [58] V. D. Athawale, S. S. Raut, New interpenetrating polymer networks based on uralkyd/poly(glycidyl methacrilate), *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 2033-2040.
- [59] C. Vancaeyzeele, O. Fichet, B. Amana, S. Boileau, D. Teyssié, Polyisobutene/polycyclohexyl methacrylate interpenetrating polymer networks, *Polymer*, 47 (2006) 6048-6056.
- [60] J. McKittrick, P.Y. Chen, L. Tombolato, E. E. Novitskaya, M. W. Trim, G. A. Hirata, E. A. Olevsky, M. F. Horstemeyer, M. A. Meyers, Energy absorbent natural materials and bioinspired design strategies: a review, *Mat. Sci. Eng.*, 30 (2010) 331-342.
- [61] H. Shin, S. Jo, A. G. Mikos, Biomimetic materials for tissue engineering, *Biomaterials*, 24 (2003) 4353-4364.



- [62] B. Urbano, B. L. Rivas, F. Martinez, S. D. Alexandratos, Equilibrium and kinetic study of arsenic sorption by water-insoluble nanocomposite resin of poly[N-(4-vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine]-montmorillonite, *Chem. Eng. J.*, 193-194 (2012) 21-30.
- [63] R. J. Miller, A. R. Overman, J. M. King, Non-linear water flow through sintered glass membranes, *Soil. Sci.*, 110 (1970) 140-145.
- [64] B. L. Rivas, E. D. Pereira, M. Palencia, J. Sánchez, Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions, *Prog. Poly. Sci.*, 36 (2011) 294-322.
- [65] M. Palencia, B. L. Rivas, Absorption of linear polymers on polyethersulfone membranes: Contribution of divalent counterions on modifying of hydrophilic-lipophilic balance of polyelectrolyte chain, *J. Membr. Sci.*, 372 (2011) 355-365.
- [66] Z. Adamczyk, P. Werónski, Application of the DLVO theory for particle deposition problems, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 83 (1999) 137-226.
- [67] L. Reimer, Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Springer, Germany, 2 ed. 1998. 527 p.
- [68] A. Platkowska-Siwiec, J. Wiszniowski, M. Bodzek, DRITF Characterization of foulants and the derived effect on the contact angles of ultrafiltration membranes, *Desalination*, 286 (2012) 87-93.
- [69] M. Palencia, B. L. Rivas, E. D. Pereira, Metal ion recovery by polymer-enhanced ultrafiltration using poly(vinyl sulfonic acid): Fouling description and membrane-metal ion interaction, *J. Membr. Sci.*, 345 (2009) 191-200.
- [70] H. Xu, J. Fang, M. Guo, X. Lu, X. Wei, S. Tu, Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 354 (2010) 206-211.
- [71] S. Park, N. Kwak, C. W. Hwang, H. Park, T. S. Hwang, Synthesis and characteristics of aminated vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethyl acrylate anion-exchange membrane for redox flow battery applications, *J. Membr. Sci.*, 423-424 (2012) 429-437.
- [72] P. Qian, On-line computer aided multi-component analysis using organic elemental analyzer, *Comput. Chem.*, 24 (2000) 627-633.

- [73] Y. T. Wei, Y. M. Zheng, P. Chen, Functionalization of regenerated cellulose membrane via surface initiated atom transfer radical polymerization for boron removal from aqueous solution, *Langmuir*, 27 (2011) 6018-6025.
- [74] X. Li, R. Liu, S. Wu, J. Liu, S. Cai, D. Chen, Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism. *J. Colloid Interf. Sci.* 361 (2011) 232-237.
- [75] Palencia M, Membranas líquidas surfactantes acopladas a retención en fase líquida asistida por polímeros (MLS-RFLP), Tesis doctoral, 2010.